

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

KATEDRA MATERIÁLU

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2012

Bc. Ron Jiří

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

KATEDRA MATERIÁLU

Studijní program: MN2301 - Strojní inženýrství (N=navazující)

Studijní obor: 2303T002 Strojírenská technologie

Zaměření: Materiálové inženýrství

Studium povrchových struktur vybraných přírodních objektů a možnosti vytváření jejich analogií

The study of surface structures of chosen natural object and potentials of creating their analogies

KMT – 276

Jiří Ron

Vedoucí práce: doc. Ing. Dora Kroisová, Ph.D.

Konzultant: Ing. Pavel Kejzlar
Ing. Lukáš Voleský

Počet stran: 67

Počet tabulek: 12

Počet obrázků: 49

Počet příloh: 2

V Liberci, květen 2012



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Jméno a příjmení	Bc. Jiří R O N
studijní program	N2301 Strojní inženýrství
obor	2303 T 002 Strojírenská technologie
zaměření	Materiálové inženýrství

Ve smyslu zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách se Vám určuje diplomová práce na téma:

Studium povrchových struktur vybraných přírodních objektů a možnosti vytváření jejich analogií

Zásady pro vypracování:

(uveďte hlavní cíle diplomové práce a doporučené metody pro vypracování)

- 1) Seznamte se teoreticky s problematikou studia charakteru a chování povrchových vrstev přírodních objektů.
- 2) U vybraných vzorků přírodních objektů sledujte charakter povrchové struktury a proveďte odpovídající fotodokumentaci.
- 3) Na základě sledovaného charakteru povrchových vrstev navrhnete způsob, jakým by bylo možné vytvořit analogické struktury.
- 4) Vytvořené analogie porovnejte s původními přírodními vzory a navrhnete způsob jejich výroby.
- 5) Formulujte závěry.

Forma zpracování diplomové práce:

- průvodní zpráva v rozsahu 40- 50 stran

- přílohy

Seznam literatury (uveďte doporučenou odbornou literaturu):

[1] Raab, M. (1999). *Materiály a člověk*. Praha: Encyklopedický dům.

[2] Campbell, N. A., & Reece, J. B. (2008). *Biologie*. Brno: Computer Press.

[3] Bar-Cohen, Y. (Ed.). (2006). *Biomimetics: biologically inspired technologies*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis.

[4] Bhushan, B. (2009). Biomimetics: lesson from nature – an overview. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 367, 1445-1486.

[5] Barthlott, W., Neinhuis, Ch., Cutler, D., Ditsch, F., Meusel, I., Theisen, I. et al. (1998). Classification and terminology of plant epicuticular waxes. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 126, 237-260.

[6] Koch, K., & Barthlott, W. (2009). Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 367, 1487- 1509.

[7] Koch, K., & Bhushan, B., & Barthlott, W. (2009). Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics. *Progress in Materials Science*, 54, 137-178.

[8] Koch, K., & Ensikat, H. J. (2008). The hydrophobic coatings of plant surfaces: Epicuticular wax crystals and their morphologies, crystallinity and molecular self-assembly. *Micron*, 39, 759-772.

[9] Neethirajan, S., & Gordon, R., & Wang, L. (2009). Potential of silica bodies (phytolits) for nanotechnology. *Trends in Biotechnology*, 27(8), 461-467.

Vedoucí diplomové práce:

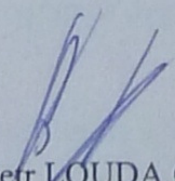
Konzultant diplomové práce:

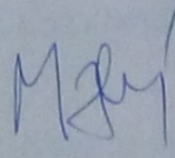
doc.Ing. Dora Kroisová, Ph.D.

Ing. Pavel Kejzlar

Ing. Lukáš Voleský




prof. Ing. Petr LOUDA, CSc.
vedoucí katedry


doc. Ing. Miroslav MALÝ, CSc.
děkan

V Liberci dne 17.10.2011

Platnost zadání diplomové práce je 15 měsíců od výše uvedeného data (v uvedené lhůtě je třeba podat přihlášku ke SZZ).
Termíny odevzdání diplomové práce jsou určeny pro každý studijní rok a jsou uvedeny v harmonogramu výuky.

Abstrakt:

Tato diplomová práce věnuje pozornost oblasti bioniky, novému interdisciplinárnímu oboru pozorující užitečné vlastnosti přírody, které se snaží pochopit a převést do technické praxe. Škála bioniky je velmi široká, tato práce se zaměřuje na studium tzv. lotosového efektu charakteristického voděodolností a samočisticí schopností. Cílem práce bylo pozorovat povrchovou strukturu vybraných rostlin s lotosovým efektem. Na základě mikrofotografického pozorování byly zdokumentovány struktury těchto objektů a pomocí obrazové analýzy byly naměřeny jejich charakteristické rozměry. Pomocí těchto hodnot byly vytvořeny modely přírodních objektů a jejich analogických povrchů, které by měly vykazovat podobné vlastnosti jako jejich předlohy. Tyto vzory mohou posloužit jako podklad pro výrobu povrchů s lotosovým efektem.

Klíčová slova: bionika, lotosový efekt, nesmáčivé povrchy, samočisticí schopnost, povrchové úpravy

Abstract:

This thesis gives attention to the area of biomimetics, a new interdisciplinary branch observing useful properties of nature which it tries to understand and transfer to technical practice. The range of biomimetics is very wide, this thesis gives attention to the so called lotus effect characterised by water-repellency and the ability of self-cleaning. The aim of the thesis was to observe the surfaces structure of chosen plants with lotus effect. On the basis of these observations have been documented structures of these object and with the aid of image analysis have been measured their characteristic dimensions. With the help of these dimensions have been created models of nature objects and their analogies which should have similar properties like natural objects. These patterns may serve as a basis for manufacturing of surfaces with lotus effect.

Keywords: biomimetics, lotus effect, water-repellent surfaces, self-cleaning ability, surface treatment

Poděkování

Moje hlavní poděkování patří především vedoucí této práce doc. Ing. Kroisové, PhD. za to, že se chová ke každému, ne jen ke mně, lidsky, bez pýchy a nadřazenosti a s pokorou. Také děkuji za to, že mi nebyla pouze vedoucí práce, ale i člověkem s kterým jsme si mohli vzájemně popovídat, vyměnit pohledy na život a tím se i obohatit. Na konzultace jsem docházel s radostí a bez nervozity.

Nemalé poděkování patří také mým dvěma konzultantům Ing. Pavlu Kejzlarovi a Ing. Lukášovi Voleskému za čas a rady, které mi věnovali. Také za to, že se ke mně chovali dobře, jako ke kolegovi, díky tomu jsem pracoval v přátelské atmosféře bez stresu.

Děkuji též doc. Ing. Karlu Daďourkovi, CSc. za mnoho rad a času, který mi věnoval při konzultacích. Dále děkuji všem ostatním členům katedry, se kterými jsem přišel během studia do styku, za to že utvářeli jakousi rodinnou atmosféru.

Obrovské díky patří mým rodičům za celoživotní podporu v životě i ve studiu, bez jejich podpory bych neměl ani možnost psát tato slova. Děkuji za ohledy na mé studijní vytížení za poslední půl rok.

Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum:

Podpis:

Obsah

Obsah	- 8 -
Seznam použitých zkratek a symbolů	- 10 -
Slovník odborných termínů.....	- 11 -
1. Úvod	- 12 -
2. Teoretická část.....	- 14 -
2.1 Smáčivost	- 14 -
2.1.1 Youngova rovnice a kontaktní úhel	- 15 -
2.1.2 Vliv stavu povrchu na úhel smáčení.....	- 16 -
2.1.3 Hystereze kontaktního úhlu.....	- 18 -
2.2 Rostliny	- 19 -
2.2.1 Fotosyntéza a význam kutikuly	- 19 -
2.2.2 Vodní hospodářství	- 20 -
2.2.3 Přívod CO ₂	- 21 -
2.2.4 Povrch rostliny	- 22 -
2.2.5 Nanostruktura - kutikula	- 22 -
2.2.6 Vliv chemického složení na morfologii vosků	- 26 -
2.3 Mikrostruktura – epidermální (pokožkové) buňky	- 27 -
2.3.1 Trichomy (chlupy)	- 28 -
2.4 Vliv hierarchie na hodnoty KÚ a HKÚ	- 29 -
2.4.1 Stabilita kompozitního rozhraní (Cassiův stav).....	- 31 -
2.5 Samočisticí efekt	- 33 -
2.6 Metody výroby nano-, mikro- a hierarchické struktury.....	- 34 -
2.6.1 Fotolitografie	- 35 -
2.6.2 Replikování	- 35 -
2.6.3 Chemická depozice z par.....	- 36 -
2.6.4 Napařování	- 37 -
2.6.5 Sol-gel proces.....	- 37 -
2.6.6 Elektrojiskrové obrábění	- 38 -

2.6.7 Samosestavení z koloidního roztoku.....	- 39 -
2.6.8 Ostatní metody	- 39 -
2.7 Metody měření	- 40 -
2.7.1 Měření kontaktního úhlu	- 40 -
2.7.2 Měření hystereze kontaktního úhlu	- 42 -
3. Experimentální část	- 43 -
3.1 Měření kontaktních úhlů	- 43 -
3. 2 Mikroskopická pozorování	- 46 -
3.3 Obrazová analýza a rozměry nano- a mikrostruktury.....	- 46 -
3.3.1 Určení $f_{LSmikro}$ a odvození kontaktních průměrů buněk.....	- 46 -
3.3.3 Určení f_{LSnano}	- 50 -
3.4 3D modely vybraných objektů.....	- 52 -
3.5 Navržení roztečí pro analogickou strukturu.....	- 57 -
4. Diskuze výsledků.....	- 58 -
5. Závěr	- 62 -
6. Použitá literatura.....	- 64 -
7. Přílohy	- 68 -

Seznam použitých zkratk a symbolů

Symbols

α	[°]	úhel odvalení kapky
β	[-]	(průměr/délka) štíhlostní poměr voskových útvarů
γ_{LA}	[N.m ⁻¹]	povrchové napětí na rozhraní kapalina - vzduch
γ_{LS}	[N.m ⁻¹]	mezifázové napětí na rozhraní kapalina – pevná látka
γ_{SA}	[N.m ⁻¹]	povrchové napětí na rozhraní pevná látka – vzduch
δ	[μm]	průhyb kapky
θ	[°]	kontaktní úhel na ideálně hladkém homogenním povrchu
θ^*	[°]	kontaktní úhel na nerovném nehomogenním povrchu
θ_A	[°]	kontaktní úhel postupující, „úhel před kapkou“
θ_{A0}	[°]	kontaktní úhel postupující, na ideálně hladkém homogenním povrchu
θ_R	[°]	kontaktní úhel ustupující, „úhel za kapkou“
θ_{R0}	[°]	kontaktní úhel ustupující, na ideálně hladkém homogenním povrchu
$\rho_{buněk}$	[mm ⁻²]	plošná hustota buněk
$\rho_{vosků}$	[mm ⁻²]	plošná hustota vosků
D	[μm]	průměr buněk
d	[μm]	průměr voskových útvarů
d_{kont}	[μm]	kontaktní průměr
f_{LA}	[-]	podíl kontaktního rozhraní kapalina – vzduch
f_{LS}	[-]	podíl kontaktního rozhraní kapalina – pevná látka
H	[μm]	výška buněk
h	[μm]	výška voskových útvarů
P	[μm]	rozteč buněk
p_D	[Pa]	tlak dynamický (působící při dopadu kapky na povrch)
p_L	[Pa]	tlak Laplaceův
R_f	[-]	faktor drsnosti
S	[J]	rozestírací koeficient
v	[m.s ⁻¹]	rychlost dopadu kapky
V	[mm ³]	objem kapky
W_a	[J]	adhezní práce
W_k	[J]	kohezní práce

Zkratky

C-W	...	Cassie-Wenzelův přechod
HKÚ	...	hystereze kontaktního úhlu
KÚ	...	kontaktní úhel
SČE	...	samočisticí efekt

Slovník odborných termínů

epidermální buňky – nejsvrchnější vrstva buněk listů a květů, tvoří pokožku buňky

epikutikulární vosky – vosky rozmanitých útvarů, vyrůstají z intrakutikulárních vosků

floém – cévní svazek rostliny sloužící k rozvodu mízy z fotosyntetizujících části rostliny do nefotosyntetizujících, např. do kořenů

intrakutikulární vosky – vosky tvořící součást kutikuly, jsou zapuštěny do kutinové matrice, tvoří podklad pro epikutikulární vosky

kutikula – ochranná vosková vrstva pokrývající epidermální buňky

stoma – průduchy rostliny sloužící k regulaci O₂, CO₂ a vodní páry

trichomy – vícebuněčné útvary vyrůstající z pokožky listu, nazývány také jako chlupy

xylém – cévní svazek rostliny sloužící k rozvodu vody a minerálních látek ve vodě

1. Úvod

Lidé získávají vlastní užitek učením se od přírody tisíce let. Už před třemi tisíci lety se Číňané pokoušeli vyrobit umělé hedvábí. Novodobé snahy technicky napodobit přírodu uskutečnil Leonardo da Vinci na počátku 16. století, když navrhoval létající stroj nebo dokonce helikoptéru. Poznatky získal pozorováním letu ptáků a netopýrů. První významný přínos, který spatřil celý svět, přinesl v roce 1948 švýcarský inženýr Georges de Mestral suchým zipem. Na procházce se svým psem si všiml semen bodláku zachycených na jeho oblečení i srsti psa. Pozorováním povrchu semen uviděl malé háčky, které pak napodobil. [1], [2]

Pro spojení poznatků studia živých organismů s technikou se v roce 1960 zavedl odborný název bionika (akronym slov biologie a technika). Jedná se o interdisciplinární obor využívající poznatků z biologie, fyziky, chemie a materiálového inženýrství, který pozoruje funkce přírodních objektů a jejich principy, které se snaží napodobit. Je nutné zdůraznit, že se nejedná o kopírování přírody, ale o pochopení principu daných vlastností. Příroda stále vytváří tak dokonalé struktury, že člověk zatím není schopen je vyrobit. Např. krovka brouka je kompozit složený z několika vrstev mikrovláken čtvercového či obdélníkového průřezu. Vyztužující vlákna jsou synteticky vyrobitelná však zatím pouze s průřezem kruhovým. Lastury jsou zase lamináty, jejichž vrstvy tvoří šestiúhelníkové destičky mikrometrových průměrů tvořených z 95 % anorganickými minerály, velmi často na bázi CaCO_3 ve formě aragonitu, spojených nanovrstvami houževnatých biopolymerů (keratin, kolagen, chitin), jež zajistí houževnatost celkového systému.

V přírodě se nachází obrovská škála specifických vlastností, systémů a materiálů, kterým se začíná věnovat pozornost. Nejvýznamnější z nich jsou: molekulární zařízení (např. flangellární nanomotor u bakterie *Escherichia coli* obsahující hřídel, rotor, stator i ložiska a rotující cca 10.000 ot./min.), superhydrofobicita, samočištění, snížení odporu prostředí proti proudění kapalin i plynů dané povrchovou strukturou, přeměna energie a její uchování, zvýšená adheze, reverzní adheze, vlákna s vysokou mezí pevnosti, antireflexní povrchy, tepelná izolace, samoopravování (podnět pro samoopravu) atd. Pochopení a napodobení těchto jevů by mohlo mít v budoucnosti pro průmysl zásadní význam.

Cílem této práce je věnovat pozornost povrchům rostlin, které vykazují specifické vlastnosti, jako jsou hydrofobicita, superhydrofobicita a samočisticí schopnost. Tyto vlastnosti jsou charakterizované jako tzv. lotosový efekt. Současné vědecké poznatky prokázaly, že tyto vlastnosti jsou silně závislé na nerovnostech povrchu a jistém stupni hierarchie. První stupeň zmíněné hierarchie je tvořen pokožkovými buňkami

mikrometrových rozměrů pokrytých dvou nebo trojrozměrnou ochrannou vrstvou, tzv. kutikulou, jež je chemicky tvořena hydrofobními vosky. Vosky mohou na povrchu vytvářet neobvyklé prostorové útvary, jako např. tyčinky, destičky, trubičky, růžice, spirály nebo komíny. Příroda nabízí nespočetnou škálu uspořádání i tvarů těchto buněk a vosků tak, že se interakce povrchu rostliny s kapalinou mění od superhydrofilicity až po superhydrofobicitu.

Jevy probíhající na površích rostlin mohou být vhodně napodobeny a následně aplikovány např. na laky karoserií automobilů, přední skla automobilů, okna, brýle, střešní tašky, voděodolné oblečení, ale i na dočasné nátěry, které bude možné snadno setřít. [3]

V této práci byla zdokumentována povrchová struktura vybraných rostlin, na nichž byl pozorován lotosový efekt. Obrazovou analýzou byly zjištěny základní parametry povrchových útvarů: hustoty, rozteče buněk a vosků, jejich rozměry – výšky a průměry. Na základě získaných rozměrů byly vytvořeny 3D modely přírodních i umělých objektů, které mohou posloužit jako podklad pro výrobu povrchů s lotosovým efektem. Dále jsou doporučeny technologie, kterými by bylo vhodné tyto povrchy podle navržených vzorů vyrobit.

2. Teoretická část

V teoretické části bude stručně popsána smáčivost a její teoretický základ, povrchy rostlin a jejich hierarchická struktura.

2.1 Smáčivost

Smáčivost je schopnost kapaliny udržovat styk s pevným povrchem na základě mezimolekulárních interakcí. Stupeň smáčivosti je určen rovnováhou mezi adhezními a kohezními silami. [4]

Adheze

Adheze je charakterizována jako přilnavost mezi dvěma látkami. Při představě sloupce o jednotkovém průřezu složeného ze dvou fází (kapalina-kapalina, kapalina-pevná látka), je poté na sloupec působeno takovou silou, až dojde k jeho přetržení na fázovém rozhraní. Na přetržení byla vynaložena adhezní práce W_a . Přetržením vznikly dva nové povrchy, o povrchových napětích γ_1 a γ_2 a došlo k roztržení mezifázového rozhraní, čímž zanikla mezifázová energie γ_{12} . [5] Vztah pro adhezní práci lze zapsat tzv. Dupréovou rovnicí:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

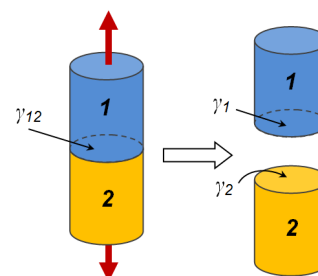
(1)

Koheze

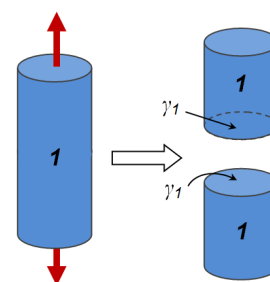
Při představě sloupce jediné kapaliny nebo tuhé látky o jednotkovém průřezu dochází k působení takové síly na sloupec, že jej roztrhne a tím vzniknou dvě protilehlé plochy. Pro přetržení sloupce byla vykonána kohezní práce W_k , která je rovna součinu povrchového napětí a ploše povrchu nově vzniklých povrchů (v názorném případě to jsou dvě plochy jednotkového průřezu). [5], [6] To lze zapsat jako:

$$W_k = 2 \cdot \gamma_1$$

(2)



Obr. 1: Adhezní práce.
(vlastní obrázek)



Obr. 2: Kohezní práce.
(vlastní obrázek)

Rozestírací koeficient

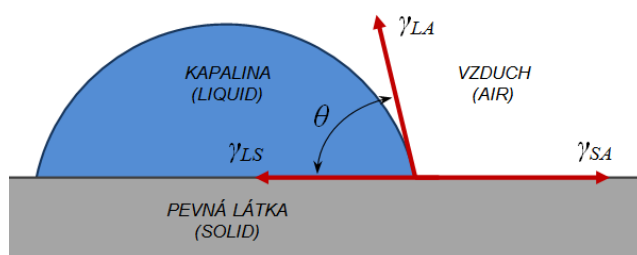
Rozestírací koeficient S je rozdíl mezi adhezní W_a a kohezní prací W_k :

$$S = W_a - W_k \quad (3)$$

V případě kladného rozestíracího koeficientu ($W_a > W_k$) dojde k rozestření kapaliny po pevném povrchu. Kapalina se rozestře do souvislé vrstvy. Fázové rozhraní pevná látka-plyn je tak nahrazeno dvěma rozhraními: pevná látka-kapalina a kapalina-plyn. Bude-li koeficient záporný, k rozestírání nedojde a kapka kapaliny zaujme na povrchu pevné látky rovnovážný stav, charakterizovaný tzv. kontaktním úhlem θ (KÚ) - úhlem, který svírá tečna k povrchu kapky kapaliny s rozhraním pevná látka-kapalina v bodě linie smáčení. Linie smáčení je křivka, kde se stýkají všechna tři rozhraní. [6]

2.1.1 Youngova rovnice a kontaktní úhel

V soustavě plyn-kapalina-pevná látka jsou 3 mezifázová rozhraní. Na rozhraní pevná látka-kapalina působí mezifázové napětí γ_{LS} , na rozhraní kapalina-plyn povrchové napětí γ_{LA} a na rozhraní pevná látka-plyn povrchové napětí γ_{SA} (obr. 3).



Obr. 3: Rovnovážný úhel, mezifázové napětí γ_{LS} a povrchová napětí γ_{LA} a γ_{SA} . (vlastní obrázek)

Rovnováhu napětí lze zapsat jejich vektorovým součtem, což vyjadřuje tzv. Youngova rovnice:

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cdot \cos\theta \quad (4)$$

nebo

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \quad (5)$$

KÚ je ukazatelem smáčivosti a podle jeho velikosti lze rozdělit povrchy do čtyř skupin. Je-li θ menší než 10° , povrch se nazývá superhydrofilní (-hydro- v případě vody), od 10° do 90° se mluví o hydrofilním povrchu. Povrch s θ větším než 90° tvoří polosférické či sférické kapky. Povrch s úhlem od 90° do 150° nazývá hydrofobní a nad

150° se mluví o superhydrofobním povrchu. V případě, že je θ rovno 0° nebo 180°, nastanou 2 mezní stavy - dokonalé smáčení nebo dokonalé nesmáčení.

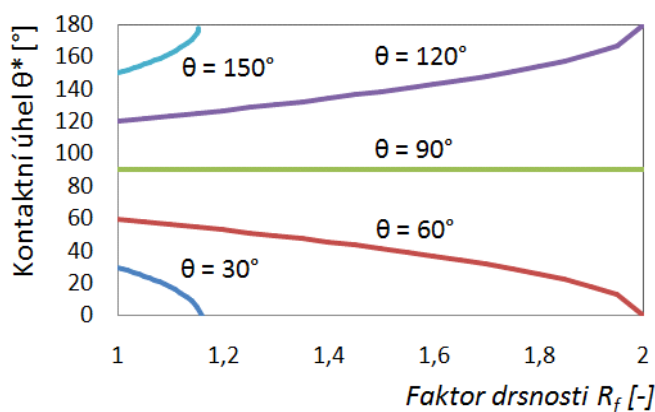
2.1.2 Vliv stavu povrchu na úhel smáčení

Doposud zmiňovaná Youngova rovnice platí pouze, je-li kapka umístěna na ideálně hladkém a homogenním povrchu (obr. 3). Reálné povrchy jsou ale nehomogenní a mají určitou drsnost, kapka se na nich chová jinak, než na površích ideálních. Toto chování popisují dva základní stavy.

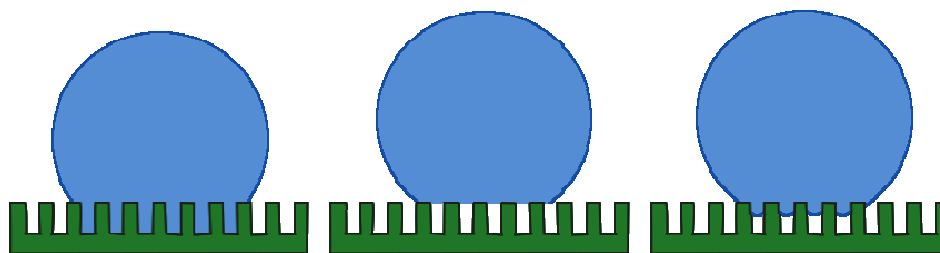
První je tzv. Wenzelův stav (pro fyzikálně nehomogenní rozhraní), kde kapalina proniká mezi nerovnosti na povrchu a celé je vyplňuje, smáčí tedy celý povrch (obr. 5a). Kontaktní úhel je za těchto podmínek dán Wenzelovou rovnicí:

$$\cos\theta^* = R_f \cdot \cos\theta \quad (6)$$

kde θ^* je kontaktní úhel na nerovném povrchu, R_f ($R_f > 1$) představuje faktor drsnosti, poměr mezi smočenou plochou povrchu a jejím horizontálním průmětem. U hydrofobních látek se KÚ s rostoucí drsností zvětšuje a u hydrofilních se naopak zmenšuje. Průběh závislosti θ^* na R_f je vyobrazen na obr. 4. [7], [8]



Obr. 4: Závislost kontaktního úhlu θ^* v závislosti na faktoru drsnosti R_f . Hodnoty na $R_f = 1$ jsou hodnoty kontaktního úhlu na ideálně hladkém, homogenním povrchu. (vlastní obrázek na základě [8])



Obr. 5: Schéma stavů smáčení kapky:

Wenzelův stav (vlevo); Cassyův stav (uprostřed) a kombinovaný stav (vpravo). (vlastní obrázek)

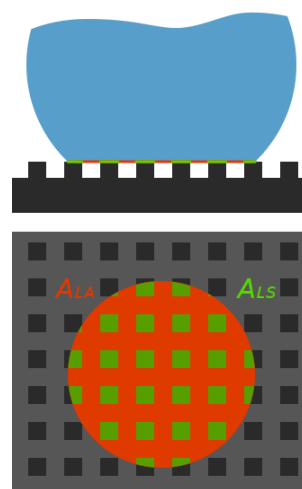
Druhý stav se nazývá Cassiův (nebo Cassie-Baxterův). V tomto případě sedí kapka střídavě na výběžcích povrchu a na vzduchových kapsách mezi výběžky (obr. 5b). Jedná se o chemicky nehomogenní (kompozitní) rozhraní. Lze si to představit, jako když fakír leží na posteli z hřebíků. Rovnici pro zdánlivý kontaktní úhel lze vyjádřit jako:

$$\cos \theta^* = f_{LS} \cdot \cos \theta + f_{LA} \cdot \cos \theta_{LA} \quad (7)$$

Kontaktní úhel mezi kapalinou a vzduchem je 180° ($\cos 180^\circ = -1$), proto lze cosinus v druhém součinu nahradit jedničkou. Rovnici lze upravit na tento tvar:

$$\cos \theta^* = f_{LS} \cdot \cos \theta + f_{LS} - 1 \quad (8)$$

kde f_{LS} ($f_{LS} < 1$) je podíl kontaktních ploch mezi kapalinou a výběžky povrchu (obr. 6, A_{LS}) vůči rovinné ploše kapky v horizontální rovině povrchu (součet A_{LA} a A_{LS}); f_{LA} je analogický podíl, kde jsou místo povrchových výběžků vzduchové kapsy. Platí, že $f_{LS} + f_{LA} = 1$. Bylo zjištěno, že na rovném hladkém povrchu lze dosáhnout maximální kontaktní úhel $\theta = 120^\circ$. Pro zvýšení kontaktního úhlu je nutné zvýšit drsnost povrchu. Např. máme-li rovný hladký povrch o $\theta = 110^\circ$, povrch se zdrsňuje na hodnotu $f_{LS} = 0,2$. Po dosazení do rovnice (8), bude kontaktní úhel $\theta^* = 150^\circ$.

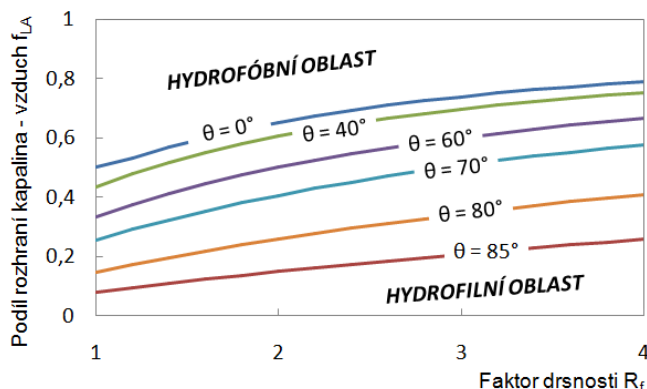


Obr. 6: Plochy rozhraní kapalina – vzduch A_{LA} a rozhraní kapalina – pevná látka A_{LS} . (vlastní obrázek)

Stav, kdy kapalina částečně proniká mezi výběžky povrchu, ale nesmáčí je celé, se nazývá kombinovaný stav (obr. 5), pro který platí:

$$\cos \theta^* = R_f \cdot \cos \theta - f_{LA} \cdot (R_f \cdot \cos \theta + 1) \quad (9)$$

Rovnice (9) je vhodná pro vícestupňovou drsnost a tím je vhodná pro přírodní materiály, kde jsou superhydrofóbní povrchy určeny právě hierarchickou strukturou. Bude-li kapka ve styku s celým povrchem ($f_{LS} = 1$), přejde rovnice (9) do rovnice Wenzelovy (6). [8], [9]

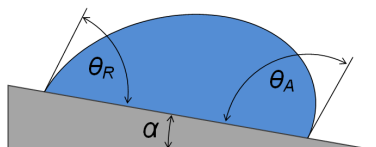


Obr. 7: Závislost přechodu z hydrofilní do hydrofóbní oblasti (nad křivkami) na faktoru drsnosti R_f a podílu rozhraní kapalina-vzduch f_{LA} , při naměřeném kontaktním úhlu θ hladkého homogenního povrchu. (vlastní obrázek na základě [8])

Z rovnice (9) lze vidět, že KÚ je funkcí tří proměnných: θ , R_f a f_{LA} . Křivky na obr. 7 jsou rozhraním mezi hydrofilní a hydrofóbní oblastí (nad křivkou). Z grafu lze určit hodnoty R_f a f_{LA} , při naměřeném θ na hladkém homogenním povrchu, je-li potřeba dosáhnout hydrofóbního povrchu. Na rozdíl od R_f , f_{LA} zvyšuje hodnotu θ^* i v případě, že je θ menší než 90° .

2.1.3 Hystereze kontaktního úhlu

Zmiňované rovnice, Wenzelova a Cassie-Baxterova jsou vhodné pro určení rovnovážného KÚ. U kapky umístěné na povrchu lze pozorovat různé hodnoty KÚ za různých podmínek. Tento jev se dá nejlépe pozorovat na kapce na nakloněné desce



Obr. 8: Kapka na nakloněné desce. (vlastní obrázek)

(obr. 8). Při náklonu desky bude spodní část kapky postupovat dolů a horní ustupovat. KÚ naměřený před „čelem“ kapky je větší, než na ustupující straně. Postupující úhel se značí θ_A (angl. advancing) a ustupující θ_R (angl. receding). Během náklonu se bude θ_A a θ_R zvětšovat do okamžiku, než se kapka odvalí, při úhlu sklonu α .

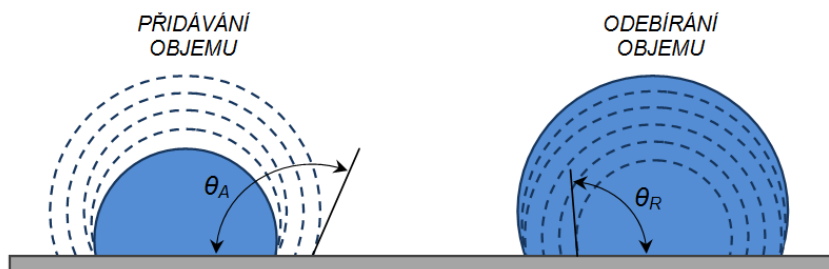
Při valení kapky budou θ_A a θ_R konstantní, dokud nedojde ke změně podmínek (pokles α). Rozdíl maximálních θ_A a θ_R se nazývá hystereze kontaktního úhlu (HKÚ).

HKÚ lze dobře pozorovat i na dalším příkladu. Kapka se umístí na povrch a bude se jí dodávat objem vody, dokud nedojde k posunu linie smáčení. Do tohoto okamžiku hodnota θ_A vzrůstala. Začne-li se pohybovat linie smáčení, θ_A už bude konstantní. Stejně to bude i v případě, že dojde k odebírání objemu kapky (obr. 9). [9]

Nosonovsky a Bhushan odvodili vztah pro HKÚ (rovnice (10)), ze kterého lze vidět, že hystereze roste s faktorem drsnosti R_f a klesá s rostoucím podílem f_{LA} . To je také důvod, proč mají povrchy s vysokým KÚ nízkou HKÚ.

$$HKÚ = \theta_A - \theta_R = (1 - f_{LA}) \cdot R_f \cdot \frac{\cos \theta_{A0} - \cos \theta_{R0}}{-\sin \theta} \quad (10)$$

kde θ_{A0} a θ_{R0} jsou postupující a sestupující úhly na ideálně hladkém homogenním povrchu.



Obr. 9: Úhel postupující (vlevo) a ustupující (vpravo) při přidávání a odebrání objemu kapaliny.
(vlastní obrázek)

HKÚ se pohybuje u různých povrchů v různých rozsazích, některé povrchy mají HKÚ poměrně nízké, kolem 5° a některé až 50° i více. Hodnota HKÚ je důležitá pro posouzení vlastností povrchu. Lotosový efekt je charakterizován hodnotou rovnovážného KÚ $> 150^\circ$ a $HKÚ < 10^\circ$. U těchto povrchů bývá také $\alpha < 10^\circ$. Povrchy s $HKÚ < 10^\circ$ mají tzv. samočisticí efekt, což je právě charakteristická schopnost lotosu indického (*Nelumbo Nucifera*), který zůstává čistý přesto, že vyrůstá přímo z bahna.

2.2 Rostliny

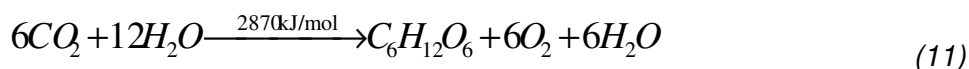
Některé studie uvádějí, že rostliny byly původně pouze ve vodním prostředí a přibližně před 460 miliony lety došlo díky evoluci k jejich přesunu na pevninu. Dokonalost a propracovanost přírody je neuvěřitelná, stejně tak její rozmanitost. Každý živočišný nebo rostlinný druh je vybaven specifickými schopnostmi nebo vlastnostmi pro adaptaci a přežití v daném prostředí. Většina suchozemských rostlin byla vybavena tenkou ochrannou povrchovou vrstvou, nazývanou kutikula. Jedná se o souvislou nebuněčnou membránu tvořící rozhraní mezi primárními tkáněmi rostlin a okolím. Jediné, co není chráněno kutikulou, jsou kořeny, kůra a různé druhy mechů. [1],[3]

2.2.1 Fotosyntéza a význam kutikuly

Fotosyntéza je nesmírně složitý biochemický proces, při kterém dochází k přeměně energie slunečního záření na energii chemických vazeb. Energie je uchována ve formě cukrů (glukózy) a jiných organických sloučenin. Aby došlo k přeměně energie, jsou nezbytně nutné tři základní složky: voda, CO_2 a světelné záření.

Průběh fotosyntézy se dělí na dvě fáze. Během první, světelné fáze, kdy je potřeba přísunu světelné energie, pohlcují barevné pigmenty (chloroplasty) světlo, z něhož získávají energii pro rozklad vody a uvolnění kyslíku. V druhé temnostní fázi už není potřeba světla, využívá se energie získaná ve světelné fázi. Dochází k zabudování CO₂ do molekul cukrů, které dále slouží buď jako zásobárna a zdroj energie, nebo jako stavební složky pro tvorbu složitějších molekul (polysacharidů, glykosidů aj.). [11], [12]

Průběh fotosyntézy lze zapsat následující rovnicí:

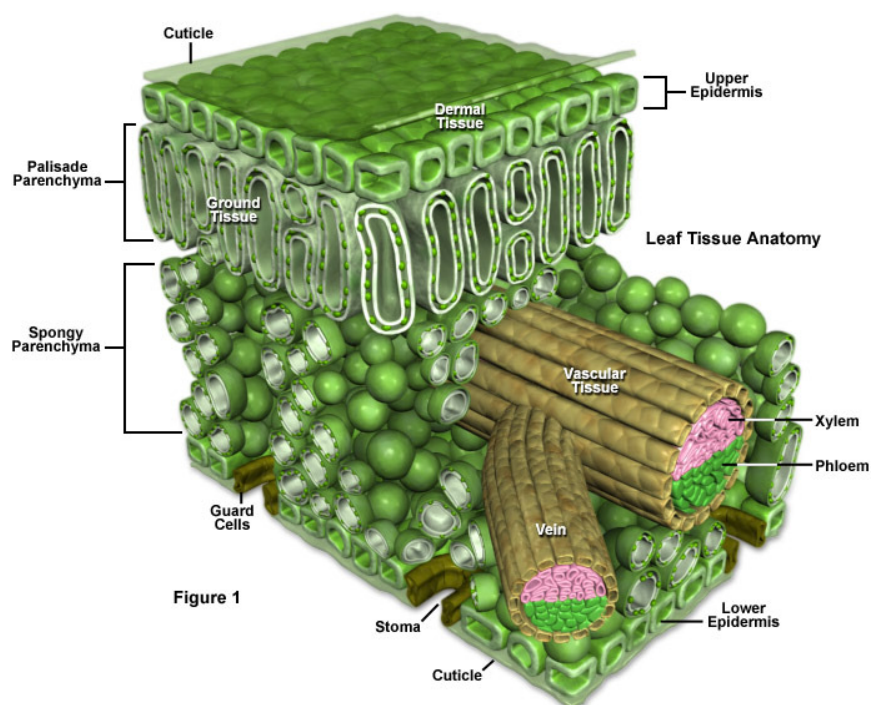


Fotosyntéza má pro život na Zemi zásadní význam. Díky produkci kyslíku, které produkují především mořské řasy a deštné pralesy, je nám umožněno dýchání. Dochází k vytváření organických látek, které slouží jako výživa pro člověka a zvířata. Produktem prehistorické fotosyntézy jsou také fosilní paliva (uhlí, ropa, zemní plyn), na kterých je závislý dnešní průmysl. Fotosyntéza také zabraňuje skleníkovému efektu a podporuje koloběh uhlíku.

2.2.2 Vodní hospodářství

Obr. 9 znázorňuje řez listem. Přívod a rozvod vody a roztoků minerálních látek z kořenů do celého těla rostliny je udržován cévním pletivem (Vascular Tissue). Céva je dále složena z cévních svazků – xylému (Xylem) a floému (Phloem). Xylém slouží k rozvádění vody a v ní rozpuštěných minerálních látek z kořenů, po celém těle rostliny. K rozvodu dochází díky dvěma dějům. První je tzv. transpirační proud, kdy při neustálém vypařování vody z listů je vnitřní prostor listů vystaven podtlaku, který táhne vodu z kořenů nahoru. Druhý děj je způsoben tzv. kořenovým vztlakem. Funkcí floému je přenos mízy (roztok na bázi vody bohatý na cukry) vytvořené ve fotosyntetizující části rostliny do nefotosyntetizující části, např. kořenů, nebo do zásobních struktur, např. hlíz nebo cibulí. Na rozdíl od xylému je zde dvojsměrný přenos. V období růstu (na jaře) se stávají kořeny zdrojem energie, takže míza stoupá nahoru a po růstovém období se kořeny stávají úložištěm energie, míza tedy klesá dolů.

Mimo příjmu vody dochází v rostlinách také k tzv. transpiraci, kdy rostlina vydává vodu ve formě vodních par za účelem vyrovnání teplotních rozdílů během dne a noci. K regulaci dochází otvíráním a zavíráním průduchů (obr. 10 - Stoma). Tento proces je označován jako tzv. průduchová transpirace.

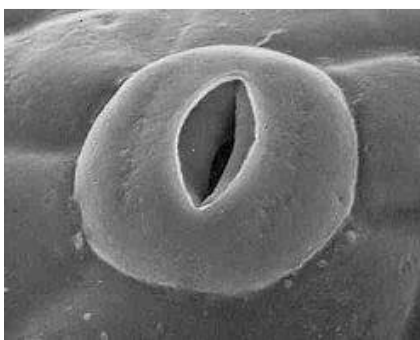


Obr. 10: Řez listem. [13]

Většina listu je vyplněna mezofylem, asimilačním pletivem složeným z chlorchymu a mezibuněčných prostorů. Toto pletivo obsahuje chlorofyl a je využíváno k intenzivní fotosyntéze. Asimilační pletivo zajišťuje asimilaci CO_2 pro metabolismus rostliny. Mezofyl se dále dělí na palisádový parenchym (palisade parenchyma) a houbový parenchym (spongy parenchyma). [12], [14], [15], [16]

2.2.3 Přívod CO_2

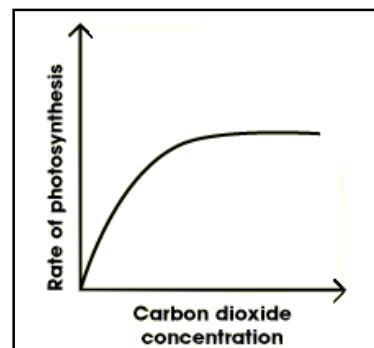
Regulaci plynů (O_2 a CO_2) zajišťuje pokožka (Epidermis) složená z jednobuněčné vrstvy. Pokožka neobsahuje chloroplasty a je tedy průsvitná. Na stranu, která je



Obr. 11: Průduchy (stoma) pro regulaci CO_2 a O_2 . [17]

v kontaktu s okolním prostředím, vylučuje voskovitou kutikulu, jejíž základní funkcí je ochrana rostliny a velmi často hydrofobicita, slouží tedy jako bariéra před nadměrnou ztrátou vody. Pokožková tkáň je složena z několika typů buněk. Základní jsou pokožkové buňky, buňky průduchů (Guard Cells) a buňky chlupů (Trichomy). Největší zastoupení mají pokožkové buňky. Velmi častý tvar průduchových buněk připomíná dvě dotýkající se ledviny nebo

otevřená ústa (obr. 11). Když se buňky natáhnou, tak se průduch uzavře a obráceně. Základní funkcí průduchů je regulace příjmu CO_2 , uvolňování O_2 , jako vedlejšího produktu z fotosyntézy a uvolňování vody vypařováním. Některé rostliny mají průduchy pouze na horní straně listu, jiné na spodní straně a některé na obou. Obvyklá hustota je 50 - 300 průduchů na mm^2 . Jak ukazuje obr. 12, fotosyntéza je velmi závislá na koncentraci CO_2 . Je-li zabráněno přístupu CO_2 , fotosyntéza se značně zpomalí. Někteří autoři uvádí, že je-li list smočen filmem vody a do průduchů nemůže proudit CO_2 , fotosyntéza se silně zpomalí. CO_2 difunduje vodou asi 10.000x pomaleji než vzduchem. [3] Zde je jedna z hlavních funkcí kutikuly. Díky tomu, že je hydrofóbní, dochází k odpuzování vody a zpřístupnění přísunu CO_2 do průduchů.



Obr. 12: Závislost fotosyntézy na koncentraci CO_2 . [18]

2.2.4 Povrch rostliny

Hlavní funkcí povrchu je tzv. transpirační bariéra, která má zabránit nadměrnému úniku vody (vyústující až k vyschnutí listu) a iontů z buněk do okolního prostředí právě díky pro vodu nepropustné souvislé vrstvě kutikuly. Povrch má ještě mnoho jiných funkcí, které umožňují adaptaci a přežití. Jsou to například anti-adhesivní a samočisticí povrch, což pomáhá k odstranění nečistot, škodlivých patogenů, nebo hmyzu. Povrchy rostlin v suchém prostředí a na pouštích dovedou měnit své optické vlastnosti tak, aby odrážely viditelné a UV záření a tím předešly přehřátí.

Rostliny jsou schopny dosáhnout všech svých specifických vlastností povrchu určitou hierarchií a morfologií. Nanostruktura je tvořena vosky kutikuly. Mikrostrukturu tvoří epidermální buňky (pokožky). Ty lze rozdělit na dvě části. V první části jsou struktury tvořeny pouze jednotlivými buňkami. V druhé části jsou vícebuněčné struktury, které tvoří vyšší stupeň hierarchie, např. trichomy (chlupy). [3], [19]

2.2.5 Nanostruktura - kutikula

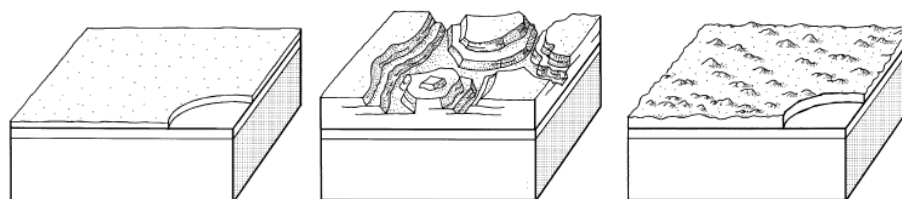
Kutikula je kompozitní materiál složený ze síťové a hydrofobních vosků. Síťová (matrice) je tvořena nejčastěji kutinem, polyesterem složeným z hydroxylových a hydroxyepoxidových mastných kyselin; dále kutanem složeným z polyethylenových

řetězců, nebo polymerem zvaným lignin. Vosky jsou složeny ze směsi alifatických uhlovodíků a jejich derivátů s délkou řetězce mezi 20 až 40, v případě jejich esterů se délka pohybuje kolem 60 atomů. Hlavní skupiny jsou primární a sekundární alkoholy, ketony, mastné kyseliny a aldehydy. Složení vosků silně záleží na druhu rostliny, druhu jejího orgánu a jeho stupni vývoje. Změna prostředí může vyvolat i změnu chemického složení vosků, ale dochází spíše ke změně množství (např. množství vosku se zvýší v období sucha). Vosky, které jsou přímo zapuštěny do kutinové matrice se nazývají intrakutikulární, kdežto ty, které z kutikuly vyrůstají epikutikulární. Epikutikulární vosky tvoří 2D film, který pokrývá kutikulu a 3D útvary různých morfologií, které jsou také pokryty tenkým voskovým filmem. Intrakutikulární vosky slouží především jako transportní bariéra bránící úniku vody a molekul z buněk do okolí. Epikutikulární vosky jsou zodpovědné za specifické vlastnosti, jako např. smáčivost, samočištění, odrazivost nebo ochrana před UV zářením.

Wilhelm Barthlott a kol. klasifikovali 23 typů epikutikulárních vosků, přičemž 6 je základních a zbytek jsou jejich variace. Klasifikace zahrnuje i 2D film. Ukázalo se, že epikutikulární vosky krystalizují, literatura je často zmiňuje jako voskové krystaly, nebo krystaloidy. [3], [19] Následující text je stručným popisem základních typů epikutikulárních vosků.

Filmy, vrstvy a krusty

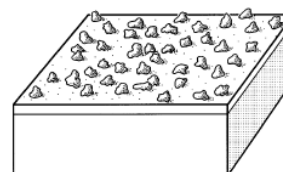
Jako *filmy* jsou klasifikovány vosky tloušťky několika molekulových vrstev do 0,5 μm , které se považují za 2D. *Hladké vrstvy* mají tloušťku od 0,5 do 1 μm , jsou spojitě bez výraznějších skulptur. *Popraskané vrstvy* jsou složeny z různých bloků. *Krusty* mají tloušťku nad 1 μm , jsou spojitě, ale jejich povrch má výrazné skulptury. [19]



Obr. 13: Hladká vrstva (vlevo), popraskaná vrstva (uprostřed) a krusta (vpravo). [19]

Granule

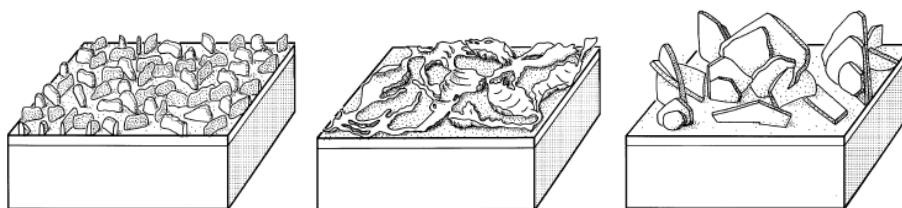
Granule jsou nepravidelné, mají téměř isodiametrický tvar, někdy mohou být duté. Nepovažují se za krystalické. [19]



Obr. 14. Granule [19]

Destičky a desky

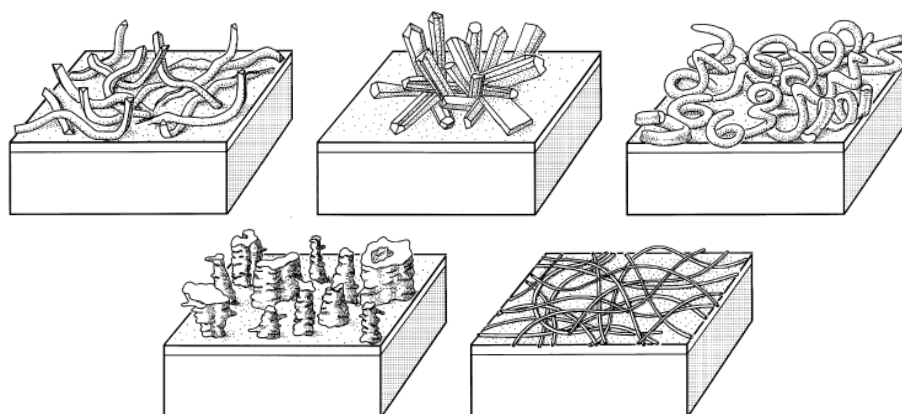
Destičky a desky jsou nejběžnější typ krystaloidů plochého tvaru, připojeného k povrchu svoji nejtenčí stranou. *Celistvé destičky* mají pravidelné půlkruhové tvary, šířku 1 až 3 μm a vyčnívají přibližně kolmo k povrchu. *Necelistvé destičky* mají nepravidelný okraj, který je často zvlněný, vroubkovaný a „ohryzaný“, s tloušťkou do 10 μm , vyčnívají kolmo k povrchu. *Membránové destičky* jsou tenké, vzájemně propojené, vyčnívající pod ostrým úhlem. *Desky* jsou polygonálního tvaru s výraznými okraji, mají různou škálu velikostí a jsou přichyceny k povrchu pod různými úhly. [19]



Obr. 15: *Celistvé destičky* (vlevo), *membránové destičky* (uprostřed) a *desky* (vpravo). [19]

Tyčinky

Mají různé průřezy, štíhlostní poměr (délka/průměr) běžně nepřesahuje 50:1. *Polygonální tyčinky* mohou mít 3 (*trojúhelníkovité tyčinky*) až 10 fazet, bývají krátké, kompaktní a rovné. *Kuželovité tyčinky* mají kruhový průřez, jsou lehce ohnuté a kolmo orientovány k povrchu. *Stočené tyčinky* mají obvyklý průměr pod 0,2 μm , často jsou rozvětvené. *Svraštěné tyčinky* mají svraštění kolmo ke své podélné ose, někdy bývají duté. *Vlákná* mají přibližně kruhový průřez, štíhlost často přesahuje 100, někdy jsou zploštěné nebo rozvětvené. [19]



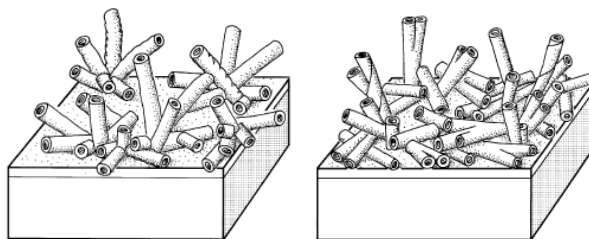
Obr. 16: *Trojúhelníkovité tyčinky* (nahore vlevo), *polygonální tyčinky* (nahore uprostřed), *stočené tyčinky* (nahore vpravo), *svraštěné tyčinky* (dole vlevo) a *vlákna* (dole vpravo). [19]

Trubičky

Trubičky jsou složeny z krystalických vosků, mají kruhový průřez, jsou duté s otevřeným otvorem, štíhlostní poměr nepřesahuje hodnotu 25. Dělí se na dva typy podle chemického složení, typ nonacosanol a typ diketon. Oba typy vypadají velmi podobně, lze je rozeznat podle úhlu v případě větvení, nebo podle uspořádání. Oba typy mají konstantní průřez s vnitřním průměrem 0,1 μm a vnějším průměrem 0,2–0,3 μm .

Trubičky typu nonacosanol se větví pod pravým úhlem a jsou uspořádány do shluků (klastrů). Někdy je možné pozorovat přechod těchto trubiček do stočených tyčinek.

Trubičky typu diketon se větví pod ostrým úhlem a občasně mají trychtýřovité, rozevírající se zakončení, nejsou uspořádány do shluků a také je možné pozorovat přechody do stočených tyčinek. [19]



Obr. 17: Trubičky typu nonacosanol (vlevo) a typu diketon (vpravo). [19]

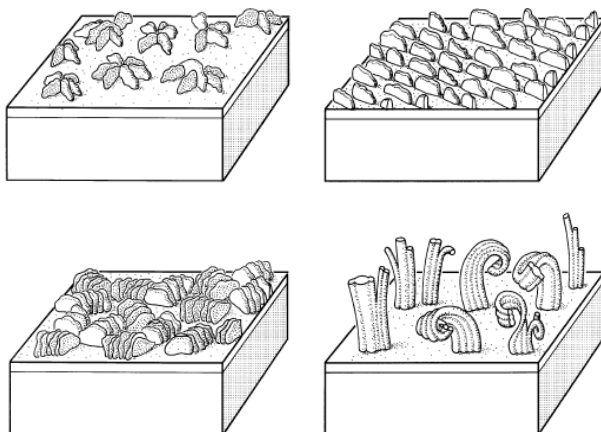
Orientace a uspořádání krystaloidů

Většina krystaloidů není nijak pravidelně uspořádána. Uspořádání lze pozorovat pouze u některých typů destiček, tyčinek a trubiček. Uspořádání většinou není omezeno pouze jednou buňkou, ale je po celém povrchu buněk. Lze nalézt i místní uspořádání, které je omezeno např. jen na okolí průduchů, nebo na základnu trichomů.

Uspořádání destiček je omezeno pouze na destičky celistvé a necelistvé, často pokrývá celé buňky pokožky a v některých případech i okolí průduchů. V *růžicovitém uspořádání* vychází standardně 5-15 destiček ze společného středu, připomínají např. mořskou hvězdici. Takto jsou uspořádány především necelistvé destičky. *Paralelně* uspořádány mohou být destičky celistvé i necelistvé, uspořádání přesahuje povrch jedné buňky. Také je možné *paralelní uspořádání skupin destiček*, kde se orientace skupin destiček od sebe vzájemně liší.

Nejčastěji jsou uspořádány nonacosanoloové trubičky do klastrů. Trubičky vycházejí ze společného středu a tím, že jsou hustě rozvětvené, pod pravým úhlem vypadají jako polokoule. Průměr klastrů dosahuje 5 μm . Diketonové trubičky se větví a shlukují velmi zřídka. Pokud se tak stane, připomínají kartáč.

Tyčinky tvoří *klastry* nebo jsou *uspořádány podélně*. Klastry jsou tvořeny polygonálními tyčinkami vycházejících ze společného středu, připomínající kamenné krystaly. Podélně uspořádané bývají kuželovité tyčinky, vzhledem připomínají řady plotů z kůlů. Výška se různí od 2 do 100 μm a některé tyčinky jsou na konci zahnuté do háčků. [19]



Obr. 18: Růžicové uspořádání (nahore vlevo), paralelní uspořádání (nahore vpravo), paralelně uspořádané skupiny (dole vlevo) a podélné uspořádání tyčinek (dole vpravo). [19]

2.2.6 Vliv chemického složení na morfologii vosků

Experimenty prokázaly, že chemické složení vosků má formativní vliv na jejich morfologii, dokonce zde působí efekt samouspořádávání. Vliv mají také podmínky rekrystalizace. Například trubičky se dělí na typy nonacosanol a diketon, podle morfologie a chemického složení. První typ je složen ze sekundárního alkoholu nonacosan-10-ol (a jeho homologů) a asymetrických diolů. Zatím se nepodařilo zjistit přesné chemické složení krystaloidu, většinou se uvažuje, že za krystalizaci je zodpovědná ta složka, která je nejvíce zastoupena v pozorovaném objemu vosku. Během experimentu byl organickým roztokem izolován nonacosan-10-ol a nechal se *in vitro* rekrystalizovat, rekrystalizoval do stejných útvarů jako na povrchu rostliny. To potvrdilo, že určité vosky krystalizují v určitých morfologiích. Za jiných podmínek rekrystalizace byly morfologické útvary rozdílné, což nasvědčuje na tzv. polymorfii i v těchto případech.

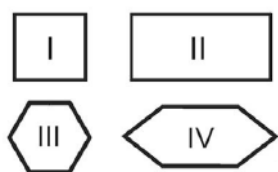
U některých rostlin bylo pozorováno, že jednotlivé buňky byly pokryty vosky rozlišných útvarů (destičky, trubičky i tyčinky) přiléhajících k sobě. Tento jev se nazývá syntopismus. Není ale doposud známo, zda je to díky rozdílnému chemickému složení vosků. [3], [19]

2.3 Mikrostruktura – epidermální (pokožkové) buňky

Základní jednotka tvořící mikrostrukturu je buňka pokožky. Tvar buňky se posuzuje z hlediska základního obrysu a rozhraní, v nárysu, i v půdorysu.

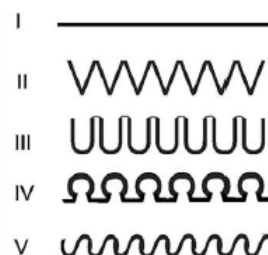
Buňka má v půdorysu 4 základní tvary: čtvercový, obdélníkový, polygonální pravidelný a polygonální nepravidelný (obr. 19).

Rozhraní buněk v půdorysu může být rovné i nerovné, typické jsou zvlněné tvary připomínající symboly V, U, Ω a S (obr. 20). Zvlnění křivek může být pravidelné i nepravidelné, stejně, tak se může měnit jejich amplituda. Rozhraní dvou buněk (antiklinální stěny) může být rovné, propadlé, či vystouplé (obr. 21). Vnější stěna buňky, mimo buněčné rozhraní, se nazývá periklinální stěna. Ta má v řezu 3 základní tvary: rovný, konvexní a konkávní (obr. 22). Konvexní tvar je nejčastější, nachází se na listech, květech i stoncích. Konvexní buňky (obr. 23) se dále dělí podle poměru $\beta = \text{průměr/délka}$ na konvexní ($\beta \geq 3/1$), polosférické ($\beta = 2/1$), kupole ($\beta < 3/2$), kónické ($\beta > 3/2$), papily ($\beta < 3/2$ a $> 1/2$), přechod papily-chlupy ($\beta < 1/3$ a $> 1/6$) a chlupy, trichomy ($\beta > 1/7$). Buňky s rovným tvarem v řezu mohou mít uprostřed jakési výčnělky, které mohou být opět konkávní nebo konvexní (obr. 24). [3], [20]



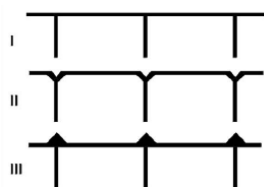
Obr. 19: Obrysy buněk (v půdorysu):

I. čtvercový, II. obdélníkový, III. polygonální pravidelný a IV. polygonální nepravidelný. [3]



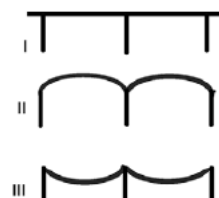
Obr. 20: Rozhraní buněk (v půdorysu):

I. rovné, II. zvlnění tvaru V, III. zvlnění tvaru U, IV. zvlnění tvaru Ω a V. zvlnění tvaru S. [3]



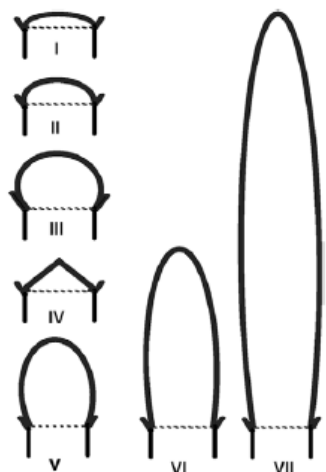
Obr. 21: Rozhraní buněk (v řezu):

I. rovné, II. propadlé, III. vystouplé. [3]

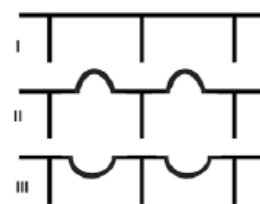


Obr. 22: Tvar buněk (v řezu):

I. rovný; II. konvexní; III. konkávní. [3]



Obr. 23. Dělení buněk konvexního tvaru:
I. konvexní; II. polosférické; III. kupole;
IV. kónické; V. papily; VI. papily-chlupy;
VII. chlupy. [3]



Obr. 24. Výčnělky na buňkách rovinného tvaru:
I. bez výčnělků; II. konvexní výčnělky;
III. konkávní výčnělky. [3]

2.3.1 Trichomy (chlupy)

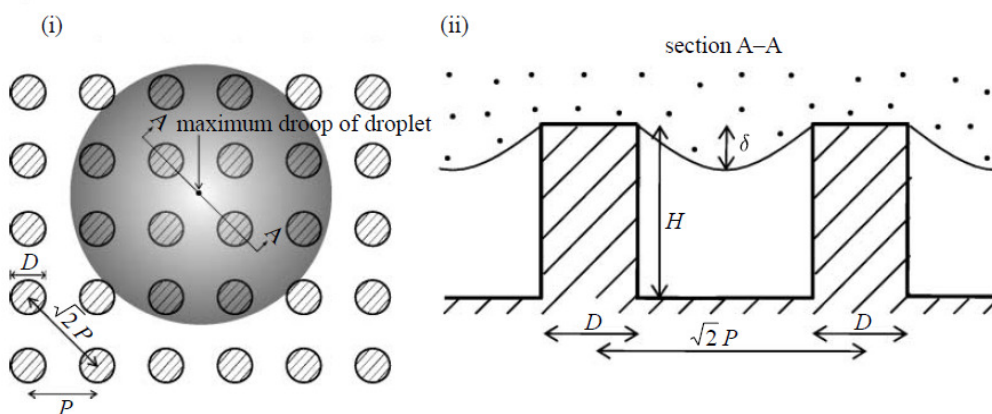
Povrch rostliny, nebo jejích orgánů není vždy pokryt pouze buňkami pokožky. Mezi těmito buňkami jsou často buňky stomat (průduchů) a trichomů (povrchových chloupků). Některé chloupky vylučují jisté výměšky, fungují tedy jako žlázy, jiné ne. Bývají vícebuněčné, rozmanitých tvarů, od rovných chlupů, rozvětvených, s háčkovitým zakončením, s ostrými háčky až po „korunové“ zakončení. Funkce chlupů závisí na jejich hustotě, tvaru, velikosti, orientaci i struktuře. Např. některé rostliny v suchých pásmech se chrání před viditelným světlem tak, že mají ve svých chlupech uzavřený vzduch, který světlo odráží. Naopak povrch některých masožravých rostlin je pokryt žlázami více druhů. Jedny žlázy vyloučí výměšek se zvýšenou adhezí a druhé trávící enzymy. Chlupy nepokrývají pouze povrchy rostlin, ale i semen. Typickým příkladem jsou chlupy s háčkovitým zakončením pro šíření semen, kterými byl inspirován suchý zip. Chlupy s korunovou morfologií (chlup se na svém konci větví na dva nebo tři malé chloupky, které se na svém vrcholu opět stýkají (obr. 25), vytvářejí druhý typ superhydrofobicity. Hustě rozmístěné chlupy dovedou ve svých korunkách zadržet vzduchovou vrstvu, kapka pak sedí jen na vzduchové vrstvě a vrcholcích korunek. Chlupy mohou být často viditelné pouhým okem, velikost se pohybuje od 0,1 do několika mm. Voděodolnost tohoto typu je silně závislá na tom, zda jsou chlupy pokryty vrstvou voskových krystalů. Rostliny, které jsou takto pokryty, vydrží pod vodou několik dní a vzduchová vrstva zůstane zachována. Chlupy bez vosků vydrží mnohem kratší dobu. [3], [20]



Obr. 25: Korunková morfologie chlupů (na obr. rod *Salvinia*). [21]

2.4 Vliv hierarchie na hodnoty KÚ a HKÚ

Nyní, když byla popsána morfologie mikro- a nanostruktury povrchů rostlin, je třeba se vrátit zpět k vlivu faktoru drsnosti R_f a podílu rozhraní kapalina-vzduch f_{LS} na hodnoty KÚ a HKÚ. Pro lepší pochopení je uveden příklad výpočtu R_f a f_{LS} na vybraném příkladu. Přesto, že mají epidermální buňky i epikutikulární vosky jistou morfologii, jejich tvary, rozměry a rozteče nejsou úplně pravidelné, vždy mají určitý rozptyl hodnot. V následujícím příkladu bude uvažován povrch se stejnými válcovitými výběžky výšky H , průměru D a pravidelné rozteče P (obr. 26).



Obr. 26: Povrch s válcovitými výběžky výšky H , průměru D a rozteče P . [8]

S faktorem drsnosti R_f se počítá, je-li kapka ve Wenzelově stavu, tj. kapka smáčí celý povrch, existuje pouze fázové rozhraní kapalina-pevná látka. R_f je definován jako poměr smočeného povrchu A_{LS} a průmětu smočené plochy do roviny A_F .

Pro elementární čtvercový výřez o rozměrech $P \times P$, lze napsat:

$$R_f = \frac{A_{LS}}{A_F} = \frac{P^2 + \pi \cdot D \cdot H}{P^2} = 1 + \frac{\pi \cdot D \cdot H}{P^2} \quad (12)$$

Stejně vztahy platí jak pro mikro-, tak i nanostrukturu. Budou-li nanovýběžky tyčinky výšky h , průměru d a rozteče p , lze napsat analogický vztah záměnou velkých písmen za malé. Vyrobit nanostrukturu takto pravidelného tvaru a roztečí je obtížné, oproti mikrostruktuře. Faktor drsnosti nanostruktury je možné vypočítat například z mapy vygenerované mikroskopem atomárních sil (AFM). Platí, že faktor drsnosti hierarchické struktury je roven součtu faktorů drsnosti jednotlivých struktur, tedy:

$$R_{f_{hier.}} = R_{f_{mikro}} + R_{f_{nano}} \quad (13)$$

Cassieův stav uvažuje s chemicky nehomogenním kompozitním rozhraním, kdy kapka sedí střídavě na vrcholcích výběžků povrchu a na vzduchových kapsách uzavřených mezi výběžky. Pro příklad bude opět uvažována struktura z obr. 26. Podíl rozhraní kapalina-vzduch f_{LS} bude:

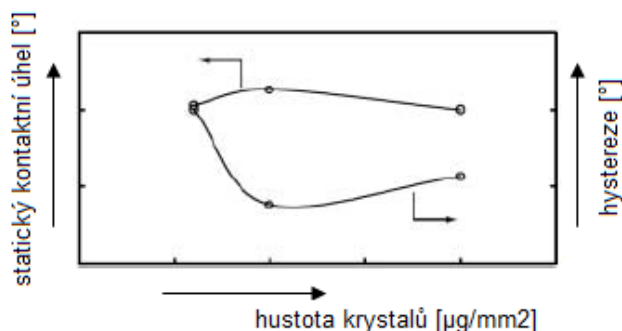
$$f_{LS} = \frac{\frac{\pi \cdot D^2}{4}}{P^2} = \frac{\pi \cdot D^2}{4 \cdot P^2} \quad (14)$$

Vztah platí opět pro nano- i mikrostrukturu. f_{LS} nanostruktury lze určit ze snímků z SEM, silným zvýšením kontrastu – malé krystalky zaniknou (předpokládá se, že kapka s nimi stejně nepřijde do styku) a velké krystaly se zobrazí jako bílé signály. Z poměru bílých a černých ploch se určí $f_{LS_{nano}}$. Celkový podíl rozhraní f_{LS} hierarchické struktury lze zapsat:

$$f_{LS_{hier.}} = f_{LS_{mikro}} \cdot f_{LS_{nano}} \quad (15)$$

Experimentální hodnoty naměřených KÚ a HKÚ v některých pracích [8] odpovídají hodnotám vypočteným pomocí f_{LS} a R_f , někdy je dokonce převyšují o jednotky úhlů v případě KÚ (což je žádoucí), z čehož lze usuzovat správnost vztahů. Jsou-li experimentální hodnoty KÚ a HKÚ mezi vypočtenými hodnotami pro Wenzelův a Cassieův stav, lze určit podíl jednotlivých stavů. Vliv na výsledky má také hustota nanokrystalů. Je-li hustota nízká, což je žádoucí, může ale dojít k vytlačení vzduchu mezi některými krystaly, čímž dojde ke smočení a zvýšení f_{LS} a R_f . Při velké hustotě krystalů může dojít k jejich propojení, čímž dojde k uzavření vzduchu, ale zvýší se podíl f_{LS} . Z toho vyplývá, že příliš nízká, nebo vysoká hustota krystalů sníží KÚ a zvýší f_{LS} .

HKÚ je také závislá na R_f a f_{LA} (rce. (10)) a nabývá minima při jisté hustotě krystalů (obr. 27). [8], [22], [23]



Obr. 27: Závislost kontaktního úhlu (horní křivka) a jeho hystereze (dolní křivka) na hustotě nanokrystalů.[8]

2.4.1 Stabilita kompozitního rozhraní (Cassiův stav)

Dosažení vysokého KÚ a nízké HKÚ není ještě zárukou, že bude povrch plnit požadované vlastnosti po celou dobu kontaktu s kapalinou. Jsou jisté parametry, během kterých může dojít k nevratnému přechodu z Cassieho stavu do Wenzelova (dále C-W přechod) a tím ke skokové změně hodnot KÚ a HKÚ. Vliv na přechod mají tzv. kapilární vlny, rychlost dopadu kapky na povrch, nahromaděné nanokapíčky vzniklé kondenzací a hydrofilní nehomogenity.

Pro popis kapilárních vln je uvažována kapka malého poloměru R , sedící na povrchu s válcovitými výběžky výšky H , průměru D a rozteče P (obr. 26). Maximální pokles δ (odpovídá amplitudě kapilární vlny) bude ve středu diagonály mezi dvěma výběžky (vzdálenost $\sqrt{2}P$). Lokální deformace kapky v místě mezi výběžky je ovlivněna více povrchovými efekty než gravitací. Zakřivení kapky vychází z Laplaceovy rovnice, která udává závislost vnitřního tlaku kapky k jejímu zakřivení. Vztah pro pokles kapky je:

$$\delta = \frac{(\sqrt{2} \cdot P - D)^2}{8 \cdot R} \quad (16)$$

K C-W přechodu dojde, přesáhne-li pokles kapky δ výšku výběžků H , tím dojde k vyplnění vzduchových mezer. Pro hranici přechodu platí následující podmínka:

$$\frac{(\sqrt{2} \cdot P - D)^2}{R} \geq H \quad (17)$$

Dynamický vliv na C-W přechod má rychlost dopadající kapky v . Na sedící kapku působí tzv. Laplaceův tlak p_L , který je funkcí průměru kapky:

$$p_L = \frac{2 \cdot \gamma}{R} \quad (18)$$

kde γ je povrchové napětí rozhraní kapalina-vzduch.

Vyjádřením poloměru kapky R z rovnice (17) a dosazením do rovnice (18) se dostane:

$$p_L = \frac{2 \cdot \gamma}{R} = \frac{16 \cdot \gamma \cdot \delta}{(\sqrt{2} \cdot P - D)^2} \quad (19)$$

Dynamický tlak kapky p_D při dopadu je:

$$p_D = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v^2 \quad (20)$$

kde ρ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] je hustota kapaliny. Aby nedošlo k C-W přechodu, nesmí hodnota poklesu kapky δ vlivem dynamického tlaku p_D přesáhnout výšku výběžků H . To lze zapsat podmínkou pro nejvyšší rychlost dopadu kapky:

$$v < \sqrt{\frac{32 \cdot \gamma \cdot H}{\rho \cdot (\sqrt{2} \cdot P - D)^2}} \quad (21)$$

Z uvedených vztahů vyplývá, že kritický poloměr kapky R_{KR} parabolicky roste s roztečí P (při $D, H = \text{konst.}$), zatímco kritická rychlost dopadu v_{KR} s roztečí hyperbolicky klesá.

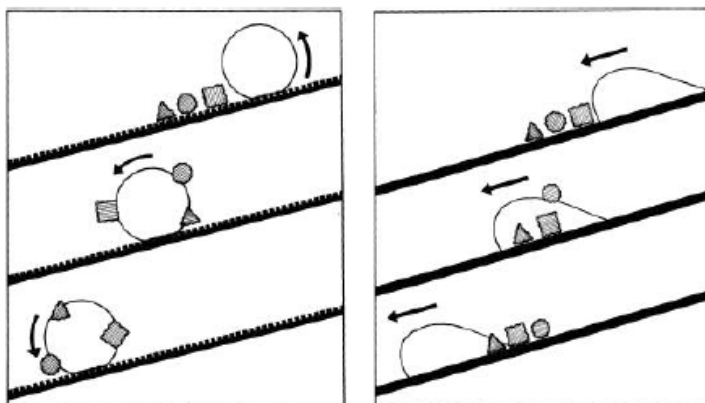
Vliv na C-W přechod mají také nanokapíčky, které vznikly kondenzací a mohou se nahromadit v místech mezi mikrovýběžky. Tento problém řeší nanovýběžky na kterých jsou schopny nanokapíčky „sedět“. To je jeden z důvodů, proč je u hierarchické struktury KÚ vyšší a HKÚ nižší, než u samotné nano- nebo mikrostruktury.

Poslední ze zmiňovaných vlivů na C-W přechod mohou mít povrchové bodové hydrofilní nehomogenity, na kterých mají nanokapíčky tendenci sedět. [8], [22], [23], [24]

2.5 Samočisticí efekt

Prach usazený na povrchu rostliny snižuje rychlost fotosyntézy, ovlivňuje odrazivost dopadajícího záření a tím i teplotu povrchu, zhoršuje difuzi plynů a snižuje transpiraci skrz průduchy a kutikulu. Povrch rostlin je také napadán plísněmi a patogeny, pro jejichž růst je příznivé vlhké prostředí. Mnoho suchozemských rostlin je naštěstí vybaveno samočisticím efektem (SČE), který zbaví rostlinu těchto nežádoucích jevů. K čištění dochází pomocí kapek vody, které se po povrchu kutálí. SČE vykazují superhydrofóbní povrchy ($KÚ > 150^\circ$) s velmi malou hysterezí ($HKÚ < 10^\circ$) a velmi malým úhlem, kdy se kapka odkutálí ($\alpha < 10^\circ$). SČE má spojitost s povrchovou strukturou. Má-li povrch hierarchickou strukturu, sedí znečišťující částice nebo patogen pouze na výbězcích povrchu, zaujímá „stav fakíra“, jako v případě kapky. Kontaktní oblast mezi částicí a povrchem je snižena a tím je snížena i jejich adhezní síla. Kutálejší se kapka částici „obejme“, díky velkému rozhraní částice – kapka bude velká i adhezní síla (větší než mezi částicí a povrchem), která odnese částici z povrchu. V přírodě je podmínkou pro samočištění déšť, který má ještě jednu výhodu. Díky velké rychlosti dopadající kapky může částice prorazit stěnu kapky a dostat se přímo do jejího objemu (obr. 28, vlevo). Dojde-li k čištění, závisí také na velikosti částic. Velmi malou částici ukrytou mezi mikrovýběžky nebude kapka schopna smést. Z výše napsaného vyplývá, že k dosažení SČE je potřeba Cassiov stav. Nejčastější přírodní struktura se SČE jsou konvexní epidermální buňky s 3D vosky destičkovitého tvaru.

Na hladkých površích se kapka nekutálí, ale „klouže“. Adhezní síla mezi částicí a povrchem je často větší, než mezi částicí a kapkou, částice nejsou kapkou odnášeny, ale pouze redistribuovány (obr. 28, vpravo).



Obr. 28: Interakce kapky a částic na drsném (vlevo) a hladkém povrchu (vpravo). [10]

Následující text vysvětluje, proč $KÚ > 150^\circ$ není dostatečný parametr k tomu, aby se dalo mluvit o povrchu se SČE. Podařilo se vytvořit superhydrofóbní vysoce adhezní povrchy s $KÚ$ až 169° , na kterých po otočení povrchu o 180° kapka visela. Inspirací k této vlastnosti byla vysoce adhezní ťapka gekona, který může lézt po stropě. Mikro- i makrostruktura lotosového listu a gekoní ťapky jsou velmi podobné. Rozdíl je v nanostruktuře. Rostliny uzavírají mezi svými voskovými nanovýběžky vzduchové kapsy, které jsou spojitě, tzn. že „uvězněný“ vzduch je spojený se vzduchem mezi mikrovýběžky a okolní atmosférou. Koncové články gekoní ťapky jsou složeny ze shluků hustě uspořádaných keratinových chloupků (tzv. setae), ve kterých se nachází vzduch ve dvou stavech. V prvním stavu je vzduch uzavřen shlukem chloupků tvořících uzavřenou nanotrubičku. Druhý stav zaujímá vzduch mezi nanotrubičkami, je stejně spojitý jako v případě lotosu. Právě díky vysokému poměru f_{LA} , způsobenému vzduchovými kapsami a obrovskou hustotou nanochloupků vyvolávající velkou Van der Wallsovu sílu, se nachází kapka v superhydrofóbním stavu, ale zároveň dokáže na povrchu viset díky své velké adhezi. [10], [25], [26]

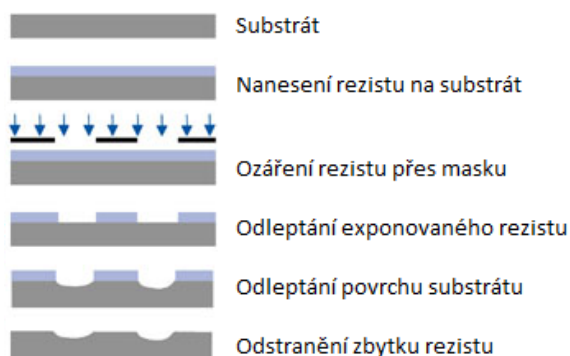
2.6 Metody výroby nano-, mikro- a hierarchické struktury

Při výrobě superhydrofóbního povrchu je potřeba splnit dvě základní podmínky. Povrch musí být drsný (jeho geometrie musí zajistit stabilitu rozhraní) a jeho materiál musí být hydrofobní. Druhou podmínku lze splnit, a často se tak také děje, nanesením hydrofobního povlaku na hydrofilní substrát.

Drsnosti povrchu lze dosáhnout pomocí dvou hlavních způsobů. Prvním způsobem se dosáhne drsného povrchu odebráním objemu základního materiálu (top-down technika) pomocí různých druhů energie. Mezi základní metody patří fotolitografie, leptání, elektrojiskrové obrábění a tvorba replik pomocí šablon. Druhý způsob je nanášení výstupků na povrch substrátu (bottom-up technika) pomocí řízeného růstu částic při chemické reakci nebo pomocí samosestavného efektu. Do této skupiny technik patří fázová separace vícesložkových směsí, samosestavný efekt koloidních částic, sol-gel proces a chemická depozice z plynné fáze (CVD). Následující text rozvede základní principy jednotlivých metod.

2.6.1 Fotolitografie

Touto metodou lze dosáhnout pravidelné struktury různých tvarů (kosodélníky, hvězdičky, písmena atd.) v řádech desítek nanometrů. Na substrát se nanese tenká vrstva fotosenzitivního polymeru, tzv. rezistu, který je následně exponován zářením určité vlnové délky (rtg., UV, viditelné), na kterou je polymer citlivý nebo částicemi (elektrony, ionty). K expozici rezistu dochází přes litografickou masku, která vymezuje oblast expozice, nebo tzv. přímým psaním s pomocí rastrovacího zařízení. Interakce elektromagnetického záření s rezistem rozbije nebo poruší chemické vazby polymerního řetězce (pozitivní rezist), porušený rezist se poté odleptá. Může také dojít k jinému typu interakce, k fotochemické reakci, kdy dojde k vytvrzení exponovaného polymeru (negativní rezist), nevytvrzená část je následně odleptána. Rezist v této fázi tvoří šablonu pro následné leptání substrátu. Používá se takové leptadlo, které odleptá povrch substrátu, ale je inertní k rezistu. Po odleptání substrátu se zbytek fotorezistu odstraní odleptáním nebo vypařením. Fotolitografii lze využít jako bottom-up (neodleptaný rezist zůstane na substrátu), ale i jako top-down metodu (odleptání substrátu a následné odstranění rezistu). [27]



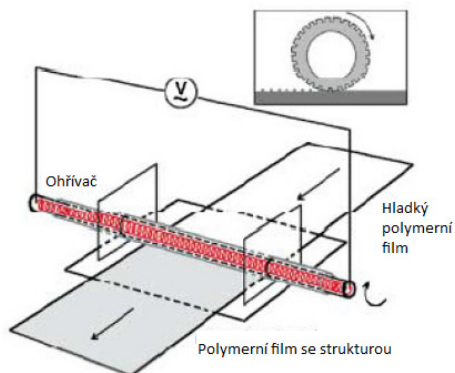
Obr. 29: Litografie s pozitivním rezistem. [27]

2.6.2 Replikování

Při tvorbě replik jsou přesně kopírovány povrchové útvary matrice, která slouží jako vzor. Je možné kopírovat biologické povrchy, povrchy upravené fotolitograficky nebo povrchy s mikro- či nanopóry. U biologických povrchů je problém s kovovými replikami, při nanášení kovové vrstvy dojde k vypařování vody v buňkách a tím ke změně jejich morfologie (smrštění). Proto je výhodné dělat dvoustupňové polymerní repliky.

Výroba povrchů fotolitograficky je nákladná, proto tyto povrchy slouží především jako formy pro repliky. Matrice se vtláčí do povrchu polymeru za působení tepla a tlaku, tím vytvoří svoji negativní repliku.

Pórovité materiály lze využít ve tvaru válečku, který se odvaluje po substrátu s naneseným polymerním filmem a tím do něj vytváří hrbolky kopírující tvar pórů (obr. 29). Materiál válečku je nejčastěji anodicky zoxidovaný hliník (tzv. eloxování). [3], [10]



Obr. 30. Tvorba mikro/nanostruktury pórovitým válečkem. [10]

2.6.3 Chemická depozice z par

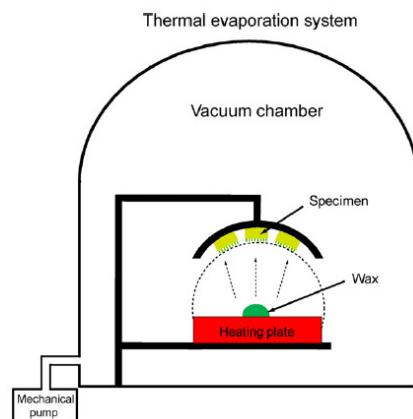
Metoda je založena na reakci směsi plynů ve vakuové komoře za vysokých teplot kolem 900 až 1200 °C. Do reakce vstupují plyny (O₂, N₂, uhlovodíky) a plynné sloučeniny kovů (např. halogenidy), produkty reakce jsou pevná fáze deponovaná na substrát a plynná fáze (vedlejší produkt), která je z komory odčerpávána. Schéma reakce lze zapsat podle rovnice (22).



K rozkladu plynů je potřeba vysoká teplota, což může být nevýhoda u substrátů s nízkou teplotou tání, kdy může dojít k jejich natavení. Ke snížení teploty na 300 až 500 °C lze využít např. CVD metodu s použitím plazmatu (PECVD – Plasma enhanced CVD). Kladné ionty v plazmatu pomáhají rozštěpit přítomné molekuly, čímž dojde k urychlení procesu. Ionty jsou poté přitahovány k substrátu, na němž tvoří vrstvu nebo určité útvary. Morfologii útvarů lze řídit pomocí tlaku, teploty substrátu a napětí substrátu. [28] Změnami parametrů lze dosáhnout velmi odlišných tvarů: nanotrubiček, „ostrůvků“ nebo struktury připomínající včelí plástve. [10]

2.6.4 Napařování

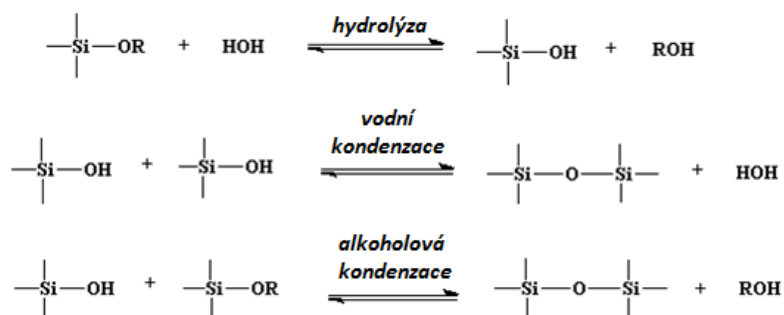
U vosků se samosestavným efektem lze použít metodu napařování. Vosky izolované z povrchů rostlin se umístí do vakuové komory na destičku, která je následně ohřává nad teplotu, kdy dojde k vypaření vosků. Substrát je umístěn nad destičkou. Voskové výpary se šíří radiálně od zdroje. Po depozici vosků je substrát s vosky přenesen do odvlhčené komory při laboratorní teplotě, kde dochází ke krystalizaci. Zvýšení teploty v místnosti má příznivý vliv na difuzi a mobilizaci molekul tvořících specifické útvary. Tímto způsobem lze vytvořit nonacosanol trubičky, které pokrývají lotosový list. Obr. 31 znázorňuje stručné schéma tohoto procesu.



Obr. 31: Schéma napařování. [30]

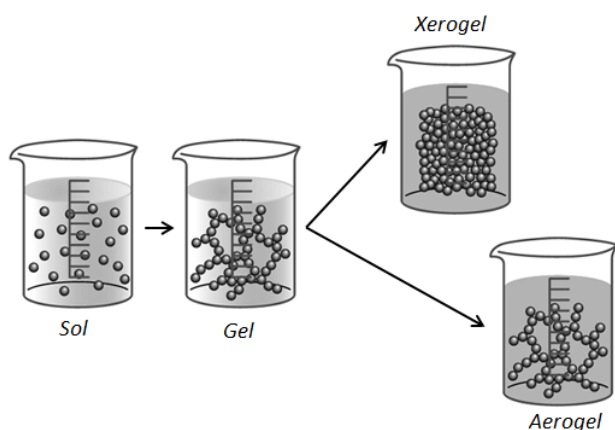
2.6.5 Sol-gel proces

Sol-gel proces je metoda pro výrobu anorganických oxidických materiálů v nanoměřítku. Základem pro výrobu je koloidní sol z vodného nebo nevodného roztoku prekursoru. Jako prekursory se často používají alkoxidy kovů a polokovů, protože jsou rozpustné ve vodě. Proces se skládá ze dvou základních reakcí, první je hydrolýza prekursoru a druhou je kondenzace. Princip reakcí je znázorněn na obr. 32, pro případ SiO_2 . Při hydrolýze dojde k náhradě alkoxydových skupin (OR) hydroxylovými skupinami (OH). Při kondenzaci vytvoří silanolové skupiny (Si-OH) siloxanové vazby (Si-O-Si) a jako vedlejší produkt vznikne voda nebo alkohol. Počet siloxanových vazeb se zvětšuje, dochází k propojení jednotlivých molekul, vzniká tzv. sol. Když se částice solu shluknou, nebo propojí v prostorovou síť, mluví se o gelu. Gel je porézní pevná látka v kapalině. Výsledek je analogický k zesítování u polymerů.



Obr. 32: Reakce probíhající během sol-gel procesu.

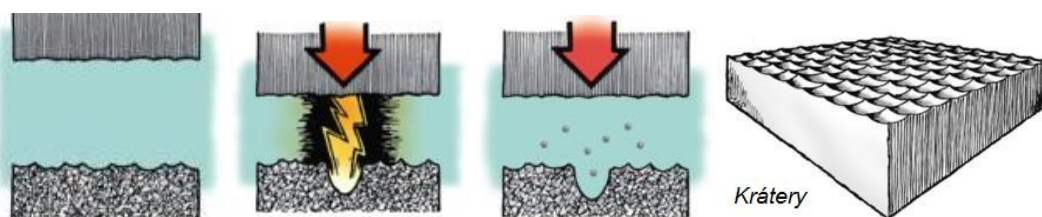
Dále je možné gel vysušit, čímž vznikne xerogel. Vysušením vody dochází ke smrštění síťoví a tím i k menší pórovitosti a větší hustotě. Druhou možností je nahrazení kapaliny vzduchem, dojde ke vzniku aerogelu. Je-li kapalinou voda, postupně se nahrazuje organickým rozpouštědlem, které se pak odpaří. Při odpaření nedojde ke smrštění síťoví, zůstane tedy zachována původní pevná struktura. Sol-gel metodou lze dosáhnout mnoha různých tvarů: filmů, porézních filmů, vláken, prášků a monolitů. Výsledné vlastnosti a charakteristika jsou závislé na mnoha parametrech, nejdůležitější z nich jsou pH, povaha a koncentrace katalyzátorů, molární poměr H_2O/kov (polokov) a teplota. [10], [29]



Obr. 33: Schéma sol-gel procesu. [29]

2.6.6 Elektrojiskrové obrábění

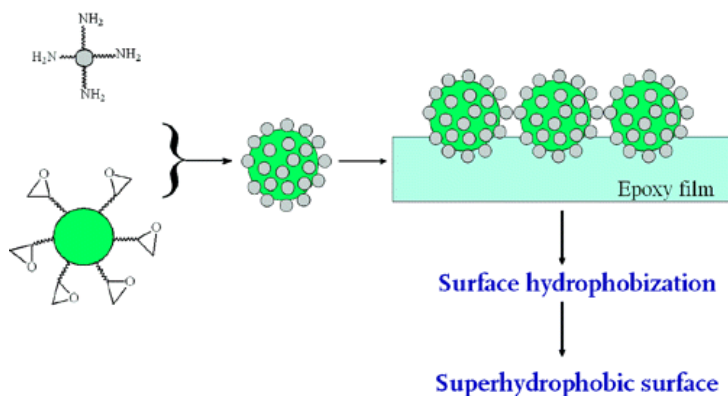
Jedná se o jednu z nekonvenčních metod obrábění, kdy nedochází k tvorbě třísek. Nástroj i obrobek z vodivého materiálu jsou zapojeny jako elektrody, obrobek obvykle jako katoda a nástroj jako anoda. Nástroj s obrobkem nejsou ve styku, jsou odděleny tzv. jiskrovou mezerou (v řádu desetin mm) vyplněnou kapalným dielektrikem. Stejnosměrný proud, který je dodáván do obvodu v pulzech způsobí při zmenšení mezery mezi nástrojem a obrobkem vytvoření jiskrového výboje (překročením dielektrické pevnosti). Vzniklý proud způsobí nárůst teploty uvnitř jiskry, která vzroste během 0,001 - 0,1 sekundy až na 4000 °C. Dochází k lokálnímu natavení a vypaření kovu, který je vlivem elektrodynamické síly vymrštěn do kapalného dielektrika. Funkcí dielektrika je tedy i čistit povrch obrobku od částeczek kovu. Po výboji zůstane kráter, jehož velikost je určena velikostí energie v době výboje. [31], [32]



Obr. 34: Princip elektrojiskrového obrábění. [31]

2.6.7 Samosestavení z koloidního roztoku

Dvoustupňovou strukturu lze vytvořit např. skládáním nanočástic na mikročástice v koloidním systému. Suspenze mikročástic (např. SiO_2) se v malém objemu přidá do druhé suspenze s nanočásticemi. Dochází k reakci mezi epoxidovými a aminovými skupinami na povrchu částic, čímž dojde k uchycení mikro- a nanočástic. Výsledná dvoustupňová částice připomíná svým tvarem malinu. Dalším krokem je odstředění suspenze, kdy dojde k oddělení nezreagovaných částic. Poté se částice deponují na epoxidový film. Některé částice jsou ve filmu zapuštěny, jiné jsou pojeny kovalentní vazbou. Povrch s částicemi je na závěr pokryt tenkou vrstvou hydrofóbního polydimetylsiloxanu (PDMS), čímž dojde k superhydrofobizaci povrchu. V případě poškození povrchu lze obnovit jeho vlastnosti opětovným nanesením částic a pokrytím PDMS. [10], [30]



Obr. 35: Příprava superhydrofóbního povrchu z koloidního systému. [10]

2.6.8 Ostatní metody

Superhydrofóbního povrchu lze dosáhnout např. natahováním hydrofobního filmu (např. PTFE), kde vzniknou vlákna kolmá na směr natahování a zvětší se velikost pórů, mezi nimi, a tím i f_{LA} . [30]

Zajímavou metodou je termální pyrolýza organometalického prekursoru na kovovém substrátu. V případě Sn prekursoru byly vytvořeny květy z několika desítek okvětních Sn lístků, které byly vzájemně propojeny. Po termální oxidaci došlo k přeměně květů z Sn na SnO_2 , přičemž původní tvar byl zachován, ale zvýšila se poróznost lístků. Díky zvýšené poróznosti se zvýšil KÚ z původních 90° na 155° . [10]

2.7 Metody měření

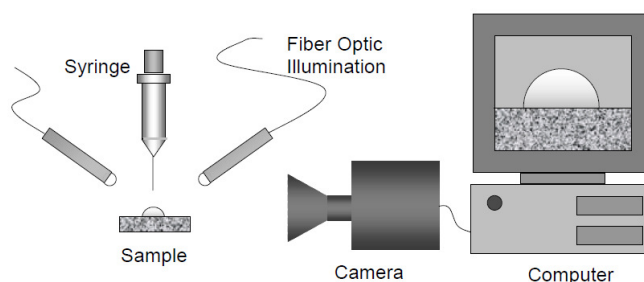
2.7.1 Měření kontaktního úhlu

Statická metoda sedící kapky

Jedná se o nejužívanější metodu přímého odečítání KÚ, kdy se kapka „posadí“ na povrch a poté se odečítá její KÚ. Dříve se KÚ odečítal vizuálně pomocí mikroskopu s goniometrickým okulárem, za pomoci osvětleného pozadí ke zvýšení kontrastu rozhraní. Vizuální odečítání ale nebylo příliš přesné, záleželo především na zkušenostech experimentátora.

Dnes se používá moderních goniometrů, kde je obraz kapky v reálném čase přenášén kamerou na monitor. Speciální software automaticky rozliší fázové rozhraní a vyhodnotí KÚ, HKÚ, α nebo povrchové napětí. Také je možné použít komoru s řízenou vlhkostí a teplotou do 300 °C.

Pozorováním KÚ lze také určit stupeň znečištění povrchu. Nečistoty na povrchu brání smáčení a tím zvyšují KÚ. Rozdíl KÚ mezi dvojicemi kapka-čistý povrch a kapka-znečištěný povrch může být ukazatelem znečištění povrchu. Obdobným způsobem lze měřit KÚ u bubliny lnoucí k desce ponořené do kapaliny. [6], [33]



Obr. 36: Schéma měření KÚ pomocí moderního goniometru. [34]

Výpočet KÚ z geometrie kapky

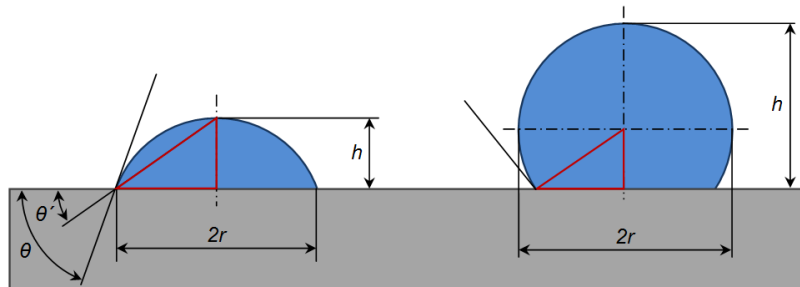
Metodu lze použít jen pro kapky malých objemů (několik μl), kde je nepatrný vliv gravitace na jejich tvar. Pro hydrofilní povrchy úhel θ' mezi rozhraním pevná fáze – kapalná fáze a spojnicí třífázového rozhraní s vrcholem kapky tvoří polovinu kontaktního úhlu θ^* (obr. 37, vlevo). K výpočtu KÚ lze použít následující vztah:

$$\theta^* = 2 \cdot \theta' = 2 \cdot \arctan \frac{h}{r} \quad (23)$$

Pro hydrofóbní povrchy lze pomocí červeného trojúhelníku (obr. 37 vpravo) odvodit:

$$\theta^* = 90 + \arcsin \frac{h-r}{r} \quad (24)$$

Kde h je výška kapky a r její poloměr.



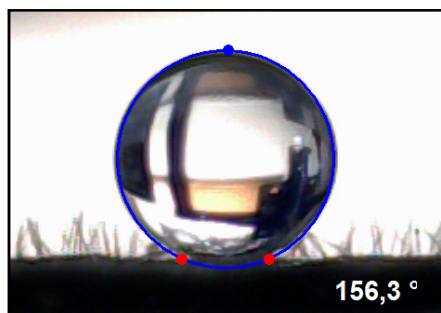
Obr. 37: Měření KÚ z rozměrů kapky. (vlastní obrázek)

Předpokladem pro úspěšné měření KÚ je symetrie kapky kolem vertikální osy a také přerušení kontaktu s jehlou, kterou se kapalina přivádí.

Další metoda vycházející z této se nazývá „Circle fitting method“. Hledá se kružnice o vhodném poloměru, která bude kopírovat konturu kruhové úseče kapky. Rozdíl je v tom, že se KÚ nepočítá z podobnosti trojúhelníků, ale z funkce pro kruhovou úseč. [35]

Třibodová metoda

Tuto metodu lze použít na kapky o objemech několika μl , kdy nedojde k deformaci kapky gravitací. Na snímek se sedící kapkou se nanesou tři body: první a druhý na třífázové rozhraní a třetí na obrys kapky, nejlépe na její vrchol. Pokud kružnice nekopíruje obrys kapky přesně, lze jednotlivé body posouvat, dokud nedojde k přesnému kopírování.

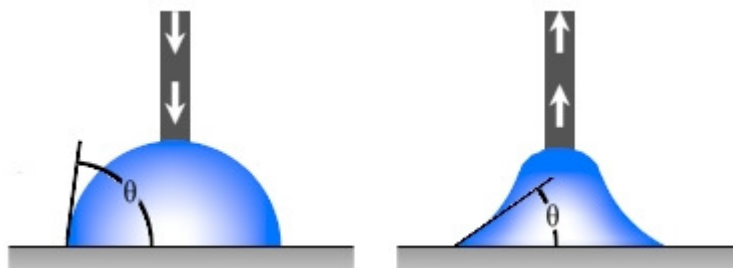


Obr. 38: Třibodová metoda určení kontaktního úhlu. Kapka sedící na listu tulipánu žlutého (*Tulipa gesneriana*).

2.7.2 Měření hystereze kontaktního úhlu

Dynamická metoda sedící kapky

Do kapky se tenkou jehlou přivádí kapalina až na maximum, což je objem, při kterém nedochází k posunu třífázového rozhraní (jeho obvod zůstává konstantní). Poté se kapalina odčerpává na minimální objem, kdy opět nedojde k posunu třífázového rozhraní. Kapka je snímána kamerou a měření θ_A a θ_R provádí automaticky speciální software nebo ručně obsluha. Rozdíl mezi θ_A a θ_R je hystereze kontaktního úhlu.



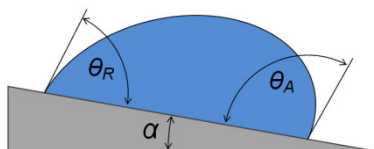
Obr. 39: Dynamická metoda sedící kapky.

Úhel postupující θ_A (vlevo) a sestupující θ_R (vpravo). [34]

Nedostatkem této metody je, že při odebrání objemu kapky je nutné, aby byla jehla zapuštěna, což ovlivňuje geometrii kapky i θ_R . Tento nedostatek je možné odstranit vypařováním kapky a následného odměřování θ_R , což je ale náročné časově. [33]

Metoda nakloněné desky

Kapka stojí na destičce, která je nakláněna, standardně od 0° do 90° . Při náklonu se postupně zaznamenává θ_A (před čelem kapky) a θ_R . Reprezentované hodnoty θ_A a θ_R jsou hodnoty naměřené v okamžiku, než se kapka odvalila. V případě, že se kapka neuvolní ani při náklonu destičky o 90° , tak se uvádějí hodnoty θ_A a θ_R při tomto náklonu. Touto metodou se také zjišťuje úhel odvalení α . [33]



Obr. 40: Metoda nakloněné desky.

(vlastní obrázek)

Časově závislé studie

Lze také pozorovat KÚ v závislosti na čase k pozorování absorpce, vypařování či přechodu z Cassieho stavu do Wenzelova. [33]

3. Experimentální část

3.1 Měření kontaktních úhlů

Kontaktní úhly byly měřeny na listech a květech exotických rostlin i rostlin běžně rostoucích na území České republiky. Rostliny byly zralé a plně vyvinuté. Listy a květy byly před měřením lisovány tlakem od 70 do 100 Pa po dobu dvou týdnů. Lisování bylo nezbytné, většina povrchů byla zvlněná, což znemožňovalo posadit kapku na povrch. Byly nanášeny kapky destilované vody o objemu 2 až 6 μl . Malý objem kapky zajistil, že nedocházelo k deformaci kapky vlivem gravitace, proto byla s výhodou použita tříbodová metoda, která byla součástí používaného softwaru SEE System 6.3.

Na dávkování kapek byla k dispozici mikropipeta Biohit Proline Mechanical s nastavitelným objemem. Její špička byla natolik velká, že adhezní síla mezi kapkou a špičkou bránila odtržení kapky gravitací u malých objemů mapek. K odtržení došlo až u objemů nad 8 μl , při tomto objemu došlo k deformaci kapky vlivem gravitace a použití tříbodové metody zkreslovalo výsledky měření. Kapky byly nanášeny diabetickou stříkačkou s jehlou z koroziivzdorné oceli vnějšího průměru 0,33 mm. Jehly byly sterilní, nedošlo tedy ke kontaminaci vody a tím, ke zkreslení výsledků.

U vybraných rostlin byly měřeny také úhly θ_A a θ_R dynamickou metodou sedící kapky. Objem vody byl přidáván a ubírán diabetickou stříkačkou upevněnou ve stojanu přizpůsobeném k plynulému dávkování malých objemů. Schéma mechanismu včetně výrobní dokumentace je v příloze II.

Tabulka 1 shrnuje výsledky měření. U některých rostlin je uváděn KÚ naměřený pouze na horní straně (hs), jindy na spodní straně (ss) a v některých případech na obou stranách. Důvodem je, že práce věnuje pozornost především hydrofóbním a superhydrofóbním povrchům. V případech některých povrchů se kapky po nanesení rozlily, proto těmto povrchům není věnována další pozornost.

U rostlin s uvedenými dynamickými úhly θ_A a θ_R stojí za pozornost skutečnost, že θ_R je ve všech případech vyšší než statický KÚ θ^* o několik stupňů. Teoreticky by se toto nemělo stát, hodnoty θ^* by měla být mezi θ_A a θ_R . Vysvětlením může být, že při některých pokusech o posazení kapky u statické metody se kapka odkutálela o několik mm vedle, kde byla poté měřena. Např. u vánoční hvězdy bylo obtížné usadit kapky i na rovný povrch, kapky se často odkutálely i po vodorovné ploše. Je tedy možné, že se kapky „posadily“ až na místech s vyšší adhezí, kde mohlo dojít např. k porušení nanostruktury díky lisování. Z toho důvodu je výhodné považovat za objektivní hodnoty θ_A a θ_R než θ^* .

Každá strana listu nebo květu byla měřena na třech místech na pěti různých vzorcích. Výjimkou je lotos indický, k dispozici byly pouze 3 listy této v našich krajích vzácné rostliny.

Tab. 1: Kontaktní úhly vybraných rostlin

Rostlina	Květ/list	Kontaktní úhly θ^* , θ_A , θ_R [°]
Azalka Gibraltár (<i>Azalea Gibraltár</i>)	list, hs list, ss	$\theta^* = 142,5 \pm 4,9$ $\theta^* = 146,8 \pm 3,5$
Brukev zelná (<i>Brassica oleracea</i>)	list, hs	$\theta^* = 141,9 \pm 4,3$ $\theta_A = 145,6 \pm 3,5$ $\theta_R = 143,6 \pm 3,6$
	list, ss	$\theta^* = 142,7 \pm 3,9$ $\theta_A = 147,9 \pm 2,6$ $\theta_R = 146,2 \pm 2,1$
Jetel luční (<i>Trifolium pratense</i>)	list, ss	$\theta^* = 139,8 \pm 4,6$
Kontryhel obecný (<i>Alchemilla vulgaris</i>)	list, ss	$\theta^* = 146,5 \pm 3,1$
Lotos indický (<i>Nelumbo Nucifera</i>)	list, hs	$\theta^* = 146,7 \pm 3,5$ $\theta_A = 150,1 \pm 3,5$ $\theta_R = 148,7 \pm 3,4$
Maceška zahradní fialová (<i>Viola \times wittrockiana</i>)	květ, hs	$\theta^* = 143,2 \pm 6,4$
	květ, ss	$\theta^* = 139,1 \pm 6,2$
Maceška zahradní žlutá (<i>Viola \times wittrockiana</i>)	květ, hs	$\theta^* = 143,7 \pm 3,8$
	květ, ss	$\theta^* = 141,2 \pm 2,6$
Srha říznačka (<i>Dactylis glomerata</i>)	list, hs	$\theta^* = 146,7 \pm 1,9$ $\theta_A = 150,9 \pm 4,5$ $\theta_R = 148,9 \pm 5,5$
	list, ss	$\theta^* = 145,4 \pm 5,8$ $\theta_A = 148,9 \pm 3,6$ $\theta_R = 146,2 \pm 3,9$
Pámelník bílý (<i>Symphoricarpos albus</i>)	list, hs	$\theta^* = 138,7 \pm 6,9$
	list, ss	$\theta^* = 144,3 \pm 3,3$

Rostlina	Květ/list	Kontaktní úhly θ^* , θ_A , θ_R [°]
Pelargónie (<i>Pelargonium zonale</i>)	květ, hs květ, ss	$\theta^* = 132,1 \pm 9,5$ $\theta^* = 135,4 \pm 7,6$
Pór zahradní (<i>Allium porrum</i>)	list, hs list, ss	$\theta^* = 144,3 \pm 4,1$ $\theta^* = 142,3 \pm 3,8$
Škumpa orobincová (<i>Rhus typhina</i>)	list, ss	$\theta^* = 145,3 \pm 4,2$
Třezalka tečkovaná (<i>Hypericum perforatum</i>)	list, hs	$\theta^* = 151,6 \pm 1,5$ $\theta_A = 154,4 \pm 1,5$ $\theta_R = 152,7 \pm 1,6$
	list, ss	$\theta^* = 148,4 \pm 1,4$ $\theta_A = 151,3 \pm 2,1$ $\theta_R = 149,0 \pm 2,5$
Tulipán žlutý (<i>Tulipa gesneriana</i>)	list, hs	$\theta^* = 148,7 \pm 3,5$
Vánoční hvězda (<i>Euphorbia Pulcherrima</i>)	list, hs	$\theta^* = 146,3 \pm 5,0$ $\theta_A = 150,8 \pm 4,2$ $\theta_R = 149,4 \pm 4,1$
	list, ss	$\theta^* = 144,6 \pm 4,4$ $\theta_A = 149,2 \pm 3,7$ $\theta_R = 147,5 \pm 4,0$
Vrba bílá (<i>Salix alba</i>)	list, ss	$\theta^* = 145,1 \pm 3,2$

3. 2 Mikroskopická pozorování

U vybraných rostlin byla pozorována nano- a mikrostruktura. Listy a květy bylo nutné vysušit, aby nedošlo ve vakuové komoře mikroskopu k vypaření vody uvnitř buněk. Vysušení způsobilo, že některé buňky jsou sraštělé, na čerstvých listech mají plnější tvary.

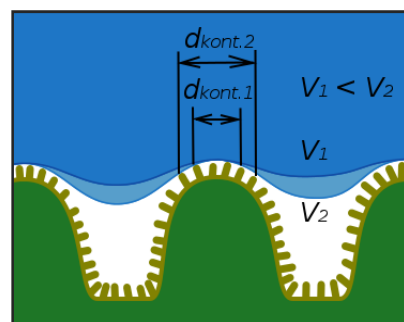
Z důvodu nevodivosti vzorků byly vzorky pokoveny naprášením tenkou vrstvou platiny s iridiem. Pozorování proběhlo na rastrovacím elektronovém mikroskopu VEGA TESCAN II XMU. S ohledem na omezený rozsah stránek jsou obrázky uvedeny až v příloze I. Příloha obsahuje obrázky 5ti vybraných a dalších rostlin, jejichž struktury jsou zajímavé a stojí za pozornost.

3.3 Obrazová analýza a rozměry nano- a mikrostruktury

Pomocí obrazové analýzy byly naměřeny rozměry geometrie nano- a mikroútvárů na površích rostlin. K analýze byl použit volně stažitelný software ImageTool verze 3.0 z The University of Texas Health Science Center at San Antonio. [36] Rozteče buněk lotosu indického, třezalky tečkované a vánoční hvězdy byly odvozeny z hustoty buněk za předpokladu hexagonálního uspořádání. Naměřené hodnoty jsou shrnuty později v tab. 5-9.

3.3.1 Určení $f_{LSmikro}$ a odvození kontaktních průměrů buněk

Zatím byly naměřeny základní charakteristiky buněk a vosků: rozteč, výška, průměr. Rozteč a výška buněk mohou být použity jako podklad pro výrobu analogické struktury. Průměry buněk nejsou ale pro výrobu podstatné. Důležité je určit poměr kontaktního rozhraní, na kterém přichází kapka do styku buňkami ($f_{LSmikro}$) a na základě tohoto poměru a hustoty buněk lze odvodit ekvivalentní kontaktní průměr $d_{kont.}$. Tato hodnota slouží také k teoretickému výpočtu výsledného kontaktního úhlu kapky v Cassiově stavu (rce. 8, 14, 15). Přesné určení tohoto průměru je problematické, protože velikost kontaktní plochy není konstantní, závisí na objemu kapky, resp. kapaliny a výšce jejího vodního sloupce nebo rychlosti dopadu kapky. Na obr. 41 jsou 2 případy sedící kapky. Při malém objemu V_1 je vliv gravitace na tvar kapky malý, převládá vliv povrchových sil, dochází k malému prohnutí kapky mezi výběžky. Kapka sedí na výběžcích o průměru

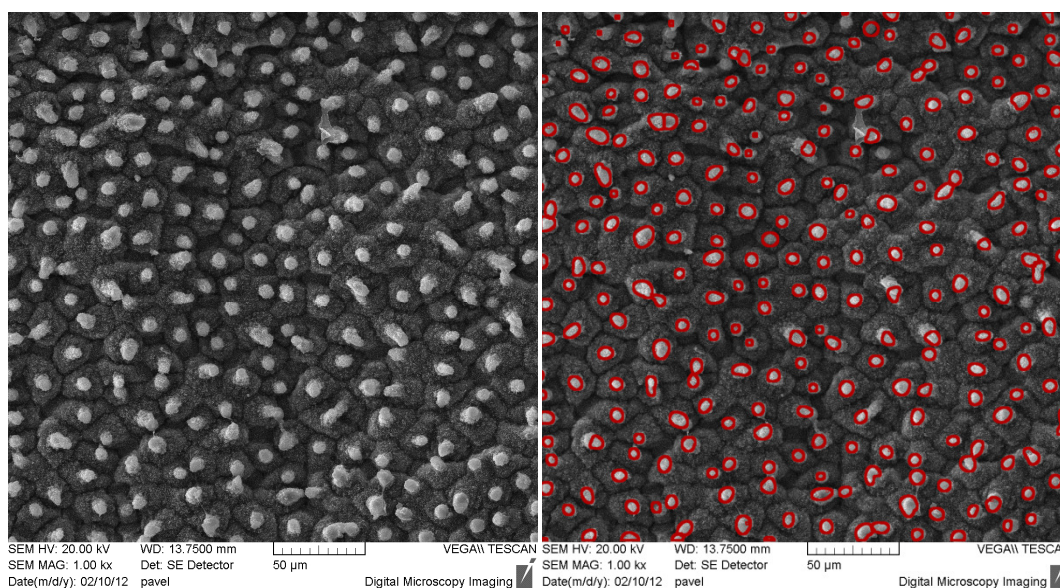


Obr. 41: Závislost kontaktního průměru buňky na objemu kapky. (vlastní obrázek)

d_{kont1} . V případě velkého objemu kapky V_2 , nebo vodního sloupce kapaliny má gravitace nezanedbatelný vliv, způsobuje větší průhyb kapky mezi výběžky. Kapalina „obtéká“ vrchol buňky, tím se zvětšuje rozhraní $f_{LSmikro}$ i průměr d_{kont2} . Pro přibližné určení $f_{LSmikro}$ bylo uvažováno, že kapka sedí na světlých plochách, které lze pozorovat např. u povrchu lotosového květu na obr. 42.

3.3.2 Příklad postupu určení f_{LS} pro lotos indický

Měření probíhalo ve freeware nástroji pro obrazovou analýzu ImageJ. [37] Snímky byly napraňovány a převedeny na binární obraz, tzn. světlé oblasti (vrcholky buněk lotosu) byly převedeny na černé plochy a tmavé oblasti (mezi buňkami) se převedly na bílé pozadí. Obraz byl vyčištěn od šumů (tečky, skvrny) a výčnělků na jednotlivých černých „ostrůvcích“. Některé buňky byly spojené, což by program vyhodnotil jako jednu buňku. Tento problém byl ošetřen softwarem, funkcí watershed. Po segmentaci byl vyhodnocen počet buněk na jednotku plochy a poměr černých ploch vůči celkové ploše snímku - $f_{LSmikro}$. Na obr. 42 je původní obrázek, z kterého byly hodnoty měřeny a obrysy kontaktních ploch, které byly vyhodnoceny softwarem.



Obr. 42: Obrysy ploch, které jsou ve styku s kapkou v porovnání s původním snímkem.

Pro případ lotosu indického vyhodnotil software tyto hodnoty:

hustota buněk $\rho_{buněk}$: 3205 [mm^{-2}]

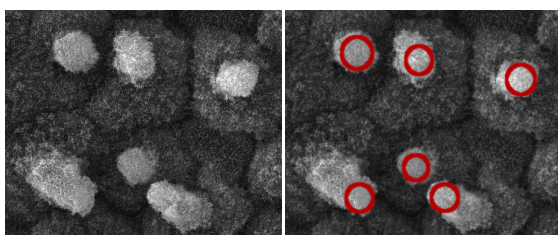
$f_{LSmikro}$: 0,101 [-]

Z hustoty buněk lze vypočítat, jaká plocha náleží jedné buňce, tato hodnota násobena $f_{LSmikro}$ je plocha, která je ve styku s kapkou. Z této plochy byl odvozen

kontaktní průměr, na kterém je kapka ve styku s povrchem, což lze napsat následujícím vztahem:

$$d_{kont} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^6 \cdot (f_{LS})_{mikro}}{\pi \cdot \rho_{buněu}}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^6 \cdot 0,101}{\pi \cdot 3205}} = \underline{\underline{6,3 \mu m}} \quad (25)$$

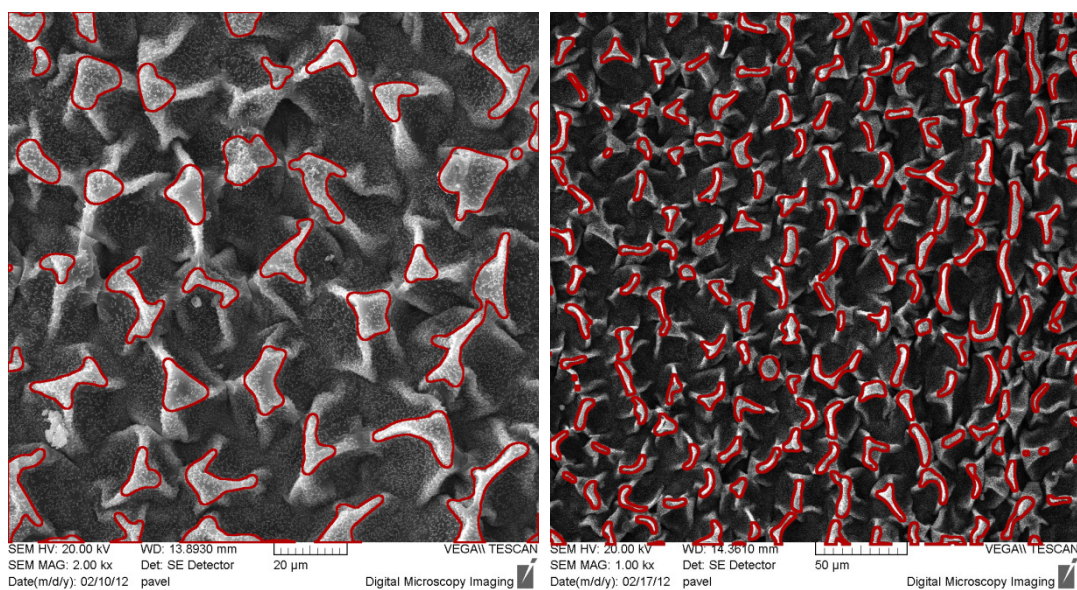
Při určování $f_{LSmikro}$ vybral software automaticky světlé oblasti, to způsobovalo zkreslení výsledku. Některé buňky na snímcích jsou skloněné (obr. 43, protažené buňky vpravo dole), program je vyhodnotí jako celou kontaktní plochu, přičemž kapka sedí pouze na vrcholcích těchto buněk. Tento nedostatek byl odstraněn manuálně, vymazáním ploch, které nebyly kontaktní.



Obr. 43:

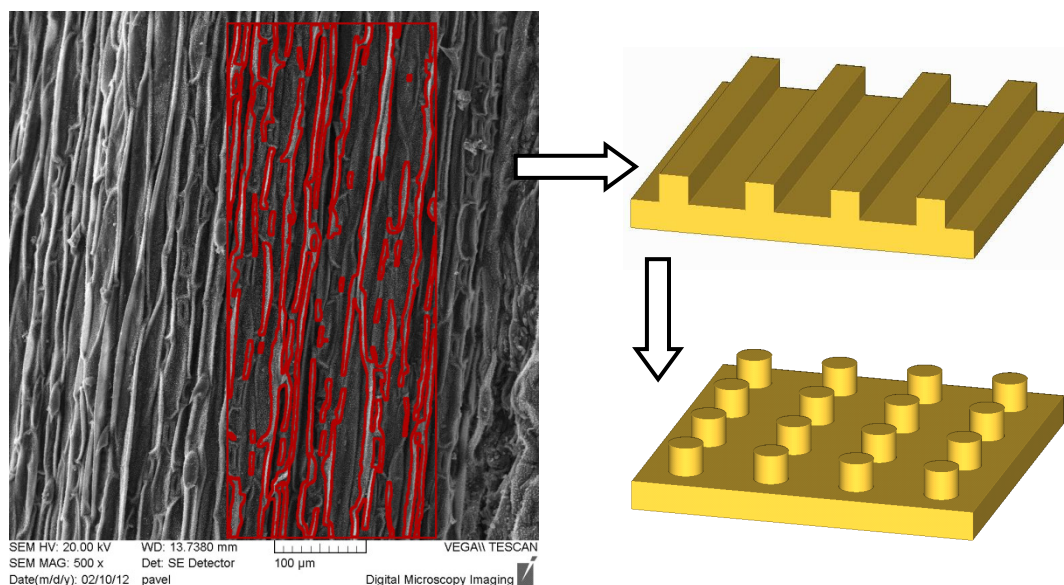
Zkreslení hodnoty $f_{LSmikro}$ kvůli náklonu buněk.

Stejný postup určování hustoty a $f_{LSmikro}$ byl proveden i pro případ třezalky tečkované a vánoční hvězdy, protože se v obou případech jedná o konvexní buňky s přibližně hexagonálním uspořádáním. Na obr. 44 jsou znázorněny kontaktní oblasti povrchů těchto rostlin.



Obr. 44: Kontaktní plochy s třezalkou tečkovanou (vlevo) a vánoční hvězdou (vpravo).

V případě brukve zelné a srhy říznačky nelze postupovat předchozím způsobem, protože kapka v těchto případech nesedí na buňkách, ale dlouhých, často vodorovných přehybech. Pro výpočet rozměrů ze zjištěného $f_{LSmikro}$ se bude dále předpokládat struktura s rovnoběžnými výběžky obdélníkového tvaru a pravidelné rozteče P, jak znázorňuje obr. 45. Tyto zjištěné rozměry v jednom směru budou přeneseny do druhého směru. Výsledná struktura bude mít válcové výběžky s čtvercovým uspořádáním.



Obr. 45: Struktura srhy říznačky převedená na analogickou strukturu.

Pro určení $f_{LSmikro}$ byl použit výřez z obr. 45 (červená oblast). Nebylo možné použít celý snímek, protože pravá a levá oblast snímku nebyly kolmé k detektoru a zvrásnění bylo snímáno ze strany, čímž se zvýšil obsah světlých ploch, což vedlo ke zvýšení $f_{LSmikro}$. U srhy říznačky byla naměřená rozteč $16,3 \pm 2,2 \mu m$ a $f_{LSmikro} = 0,201$. Rozteči $16,3 \mu m$ odpovídá délková hustota 61,3 výběžků na mm. Po převedení dlouhých rovnoběžných výstupků (obr. 45, vpravo nahoře) na válcové výstupky (obr. 45 vpravo dole) bude plošná hustota rovna kvadrátu délkové hustoty, tedy 3763 výstupků na mm^2 . Bude uvažována struktura o hustotě buněk 3763 na mm^2 a se zachovaným $f_{LSmikro} = 0,201$. Pomocí rovnice (25) se vypočítá kontaktní průměr. Umělý povrch s těmito rozměry bude mít tedy stejnou rozteč a $f_{LSmikro}$ jako původní struktura rostliny.

Výstupky na brukvi zelné byly mělké a široké v porovnání s ostatními strukturami, z tohoto důvodu nebylo možné pozorovat ostré rozhraní mezi výstupky a dny povrchu (obr. P1a, přílohy). Dále pozorování znesnadnily rozměrné voskové útvary, které jsou asi 3x větší, než rozměry zbylých čtyř objektů. Z tohoto důvodu nebylo možné snímky napravit a určit hodnoty $f_{LSmikro}$ pro brukev zelnou, proto nejsou v tab. 2 a 4 uváděny.

Tabulka 2: Hustoty vosků, kontaktní rozhraní f_{LSnano} a kontaktní průměry vybraných rostlin

Rostlina	Hustota buněk $\rho_{buněk} [mm^{-2}]$	Kontaktní rozhraní $f_{LSmikro} [-]$	Kontaktní průměr $d_{kont} [\mu m]$
Brukev zelná, list hs	-	-	-
Lotos indický, list hs	3.205	0,101	6,6
Srha říznačka, list hs	3.763	0,201	8,3
Třezalka tečkovaná, list hs	1.562	0,114	9,6
Vánoční hvězda, list hs	2.022	0,098	7,9

3.3.3 Určení f_{LSnano}

Hodnota f_{LSnano} byla měřena pouze na vrcholcích buněk, na kterých se předpokládá, že kapka „sedí“. Měření bylo provedeno obdobně, jako v předchozím případě, obrázky byly naprahovány, převedeny do binárního obrazu, byl odstraněn šum a poté byl vyhodnocen poměr černých ploch k celkové ploše. Tabulka 3 uvádí přibližné hodnoty f_{LSnano} vybraných objektů. Nutno podotknout, že tyto hodnoty jsou orientační. Vosky jsou často chaoticky uspořádané a téměř nikdy nejsou pozorovány kolmo ke svému průřezu, tzn. po naprahování se mohou jevit jako kontaktní plochy i stěny trubiček, protože jsou díky vhodnému náklonu světlé stejně jako vrcholky vosků.

Tabulka 3: Hustoty vosků a kontaktní rozhraní f_{LSnano} vybraných rostlin

Rostlina	Hustota vosků $\rho_{vosků} [10^3 \cdot mm^{-2}]$	Kontaktní rozhraní $f_{LSnano} [-]$
Brukev zelná, list hs	715	0,141
Lotos indický, list hs	6.067	0,241
Srha říznačka, list hs	2.442	0,190
Třezalka tečkovaná, list hs	1.088	0,249
Vánoční hvězda, list hs	2.338	0,168

Úpravou rovnice (15) se získají hodnoty pro celkové kontaktní rozhraní hierarchické struktury, což je shrnuto v tabulce 4.

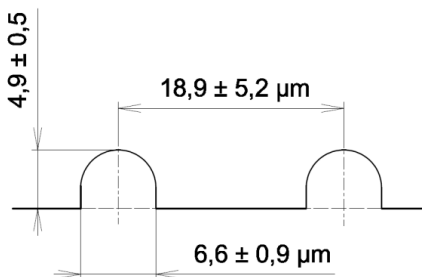
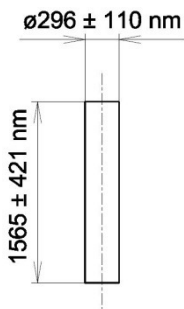
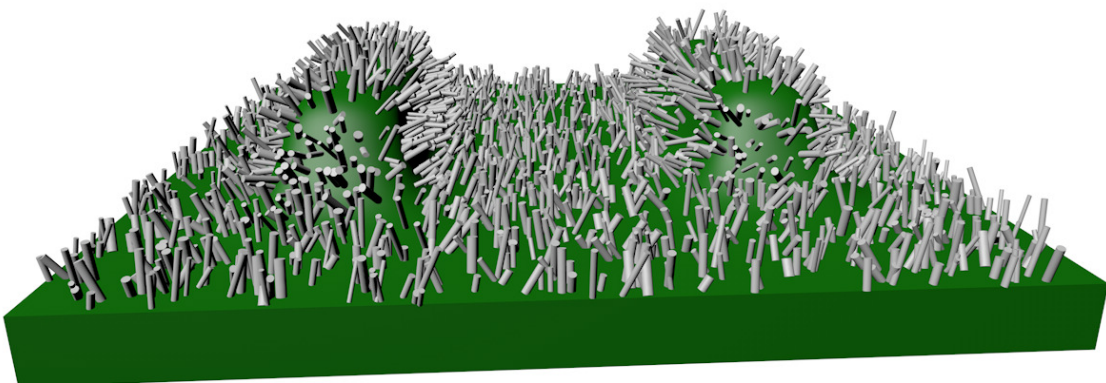
Tabulka 4: Hustoty vosků a kontaktní rozhraní f_{LSnano} vybraných rostlin

Rostlina	Kontaktní rozhraní $f_{LSmikro}$ [-]	Kontaktní rozhraní f_{LSnano} [-]	Kontaktní rozhraní f_{LShier} [-]
Brukev zelná, list hs	-	0,141	-
Lotos indický, list hs	0,101	0,241	0,024
Srha říznačka, list hs	0,201	0,190	0,038
Třezalka tečkovaná, list hs	0,114	0,249	0,028
Vánoční hvězda, list hs	0,098	0,168	0,016

3.4 3D modely vybraných objektů

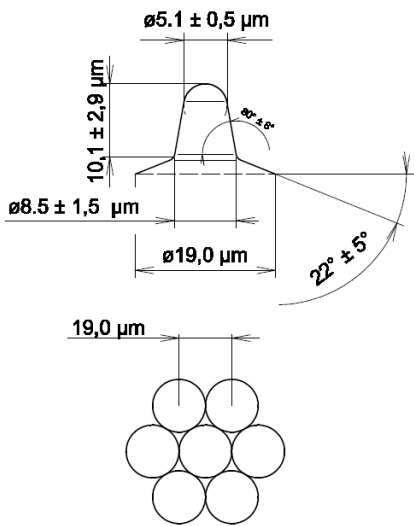
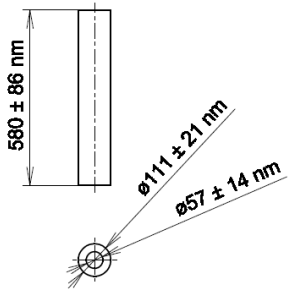
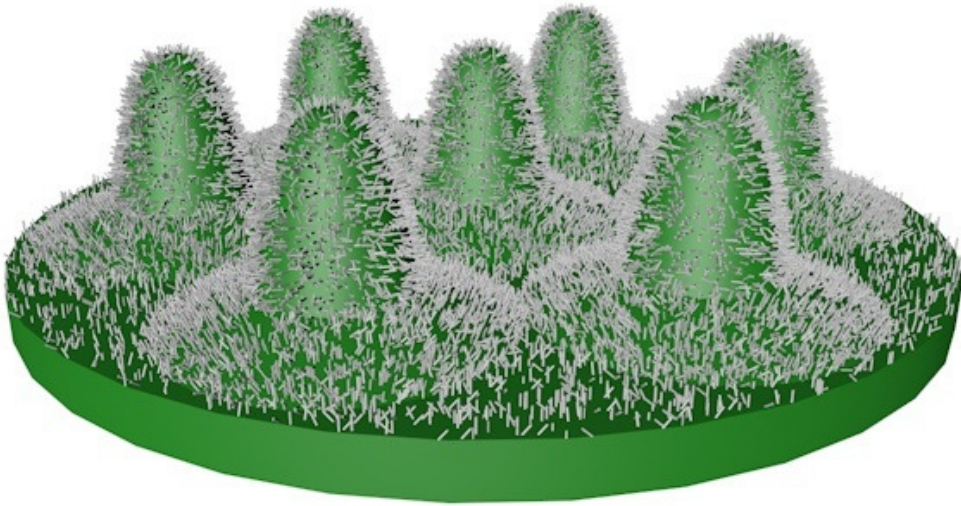
Na základě obrázků z rastrovacího elektronového mikroskopu a dat z obrazové analýzy byly vytvořeny 3D modely jednotlivých struktur v grafickém nástroji Cinema 4D R13. Obrázky jsou vloženy do tabulek 5 – 9.

Tabulka 5: Rozměry geometrie nano- a mikrostruktury brukve zelné.

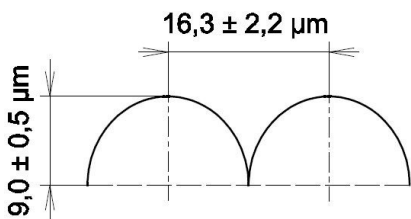
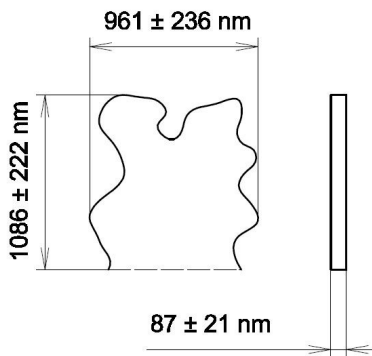
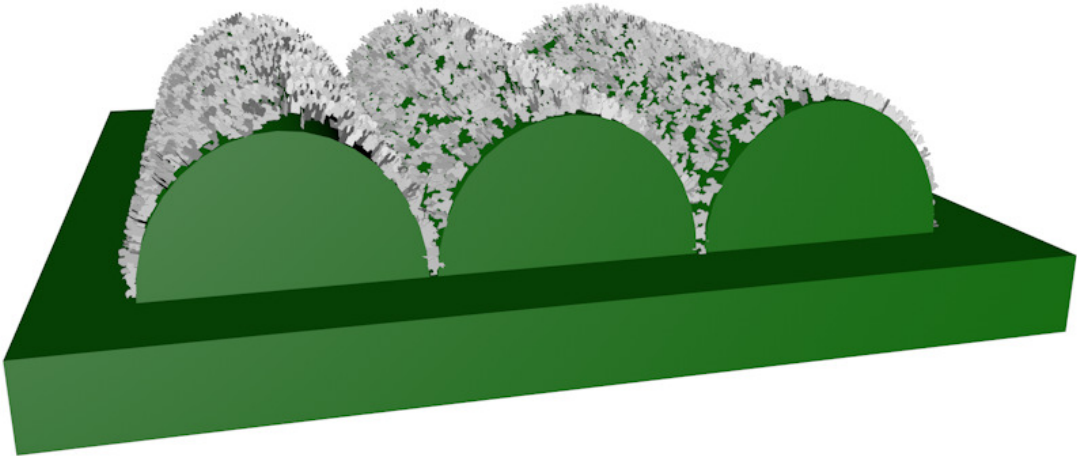
Brukev zelná (Brassica oleracea) – horní strana listu			
Kontaktní úhel θ^* :		$141,9 \pm 4,3$	
Úhel postupující θ_A :		$145,6 \pm 3,5$	
Úhel sestupující θ_R :		$143,6 \pm 3,6$	
Mikrostruktura – epidermální buňky		Nanostruktura – epikutikulární vosky	
Tvar*:	zvrásnění	Tvar*:	kruhové tyčinky
Uspořádání:	rovnoběžné	Uspořádání:	náhodné
Hustota:	53 mm^{-2} (vypočteno z rozteče)	Hustota:	$715 \pm 21 \text{ tis. mm}^{-2}$
Rozměry		Rozměry	
			
Model			
			

* klasifikace podle W. Barthlotta [19]

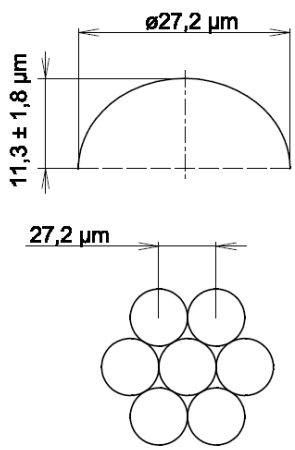
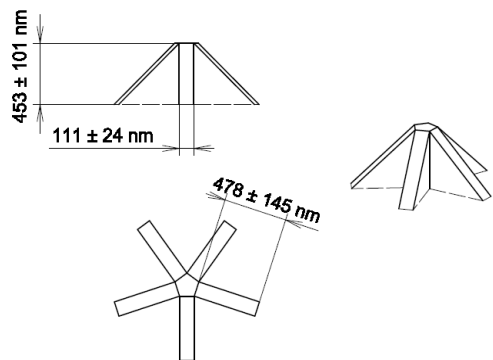
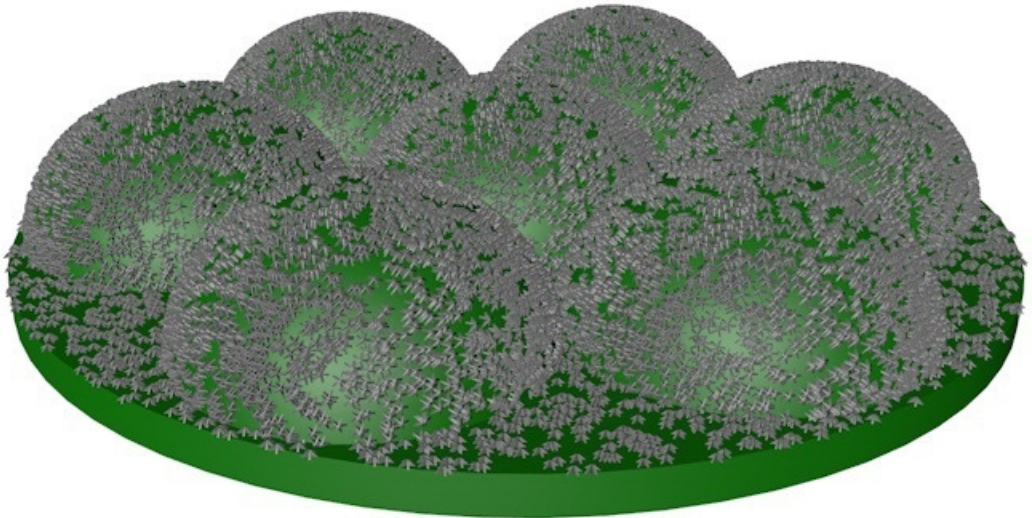
Tabulka 6: Rozměry geometrie nano- a mikrostruktury lotosu indického.

Lotos indický (Nelumbo nucifera) – horní strana listu			
Kontaktní úhel θ^* :		$146,7 \pm 3,5$	
Úhel postupující θ_A :		$150,1 \pm 3,5$	
Úhel sestupující θ_R :		$148,7 \pm 3,4$	
Mikrostruktura – epidermální buňky		Nanostruktura - epikutikulární vosky	
Tvar*: papila ($\beta \sim 0,5$)		Tvar*: trubičky nonacosanol	
Uspořádání: hexagonání		Uspořádání: náhodné	
Hustota: 3205 ± 95 na mm^2		Hustota: 6.067 ± 1199 tis. mm^{-2}	
Rozměry		Rozměry	
			
Model			
			

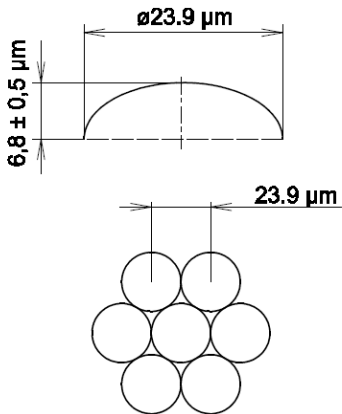
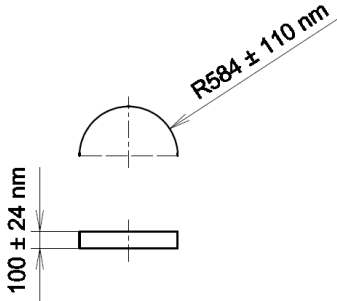
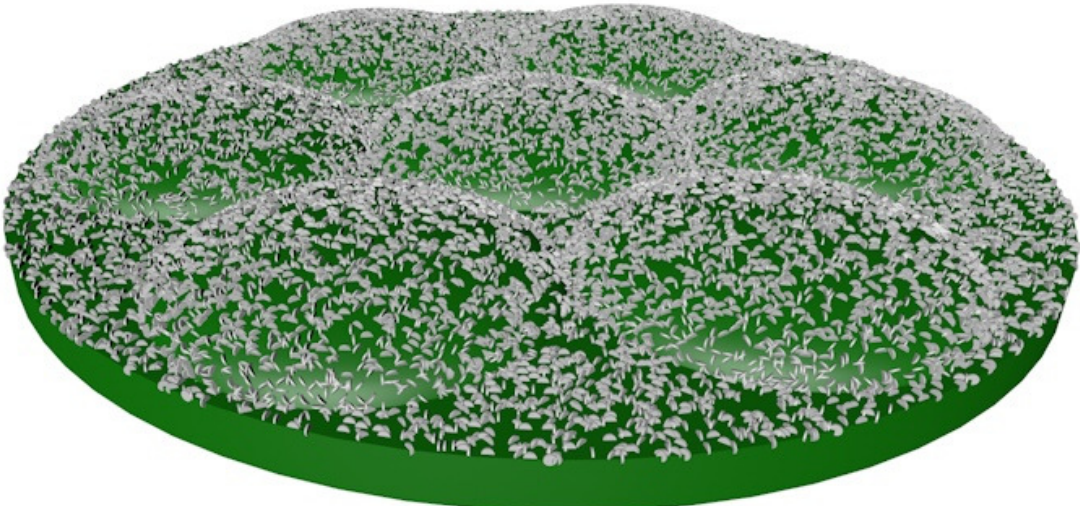
Tabulka 7: Rozměry geometrie nano- a mikrostruktury srhy říznačky.

Srha říznačka (<i>Dactylis glomerata</i>) – horní strana listu	
Kontaktní úhel θ^* :	$146,7 \pm 1,9$
Úhel postupující θ_A :	$150,9 \pm 4,5$
Úhel sestupující θ_R :	$148,9 \pm 5,5$
Mikrostruktura – epidermální buňky	Nanostruktura - epikutikulární vosky
Tvar*:	zvrásnění
Uspořádání:	paralelní
Hustota:	-
Rozměry	Rozměry
	
Model	
	

Tabulka 8: Rozměry geometrie nano- a mikrostruktury třezalky tečkované.

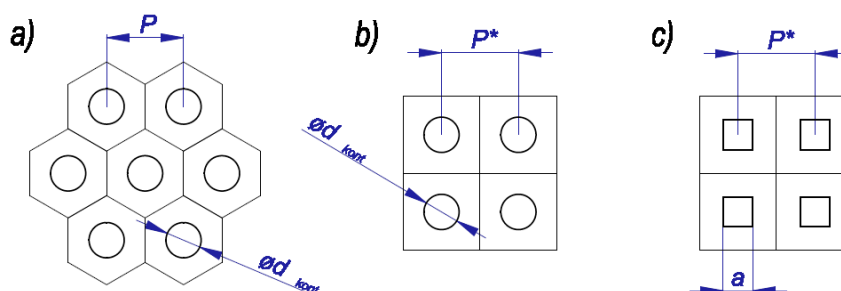
Třezalka tečkovaná (<i>Hypericum perforatum</i>) – horní strana listu	
Kontaktní úhel θ^* :	$151,6 \pm 1,5$
Úhel postupující θ_A :	$154,4 \pm 1,5$
Úhel sestupující θ_R :	$152,7 \pm 1,6$
Mikrostruktura – epidermální buňky	Nanostruktura - epikutikulární vosky
Tvar*:	sférické ($\beta \sim 2,3$)
Uspořádání:	hexagonání
Hustota:	1562 mm^{-2}
Rozměry	Rozměry
	
Model	
	

Tabulka 9: Rozměry geometrie nano- a mikrostruktury vánoční hvězdy.

Vánoční hvězda (Euphorbia Pulcherrima) – horní strana listu	
Kontaktní úhel θ^* :	$146,3 \pm 5,0$
Úhel postupující θ_A :	$150,8 \pm 4,2$
Úhel sestupující θ_R :	$149,4 \pm 4,1$
Mikrostruktura – epidermální buňky	Nanostruktura - epikutikulární vosky
Tvar*: konvexní ($\beta \sim 3,5$)	Tvar*: celistvé destičky
Uspořádání: hexagonání	Uspořádání: náhodné
Hustota: 2022 mm^{-2}	Hustota: $2.338 \pm 300 \text{ tis. mm}^{-2}$
Rozměry	Rozměry
	
Model	
	

3.5 Navržení roztečí pro analogickou strukturu

Doposud uvedené rozteče pro lotos indický, třezalku tečkovanou a vánoční hvězdu byly pro hexagonální uspořádání buněk. Toto uspořádání by bylo pro výrobu nevhodné, z toho důvodu bude rozteč hexagonálního uspořádání P (obr. 46a) převedena na rozteč čtvercového uspořádání P^* (obr. 46b, c), přičemž zůstane zachována plošná hustota $\rho_{\text{buněk}}$ a f_{LSmikro} .



Obr. 46: Změna rozteče hexagonálního uspořádání na rozteč čtvercového uspořádání.

Z obr. 46a vyplývá, že obsah šestiúhelníku náležícího jedné buňce je:

$$S_{6hr} = \frac{3}{2} \cdot P^2 \cdot \text{tg}(30) \quad (26)$$

Obsah čtverce náležící jedné buňce na obr. 46b je roven:

$$S_{4hr} = (P^*)^2 \quad (27)$$

Z rovnosti obsahů lze odvodit rozteč P^* :

$$P^* = \sqrt{\frac{3}{2} \cdot P^2 \cdot \text{tg}(30)} \quad (28)$$

V tabulce 10 jsou zapsány přepočtené rozteče P^* .

Tabulka 10: Přepočtené rozteče P^* .

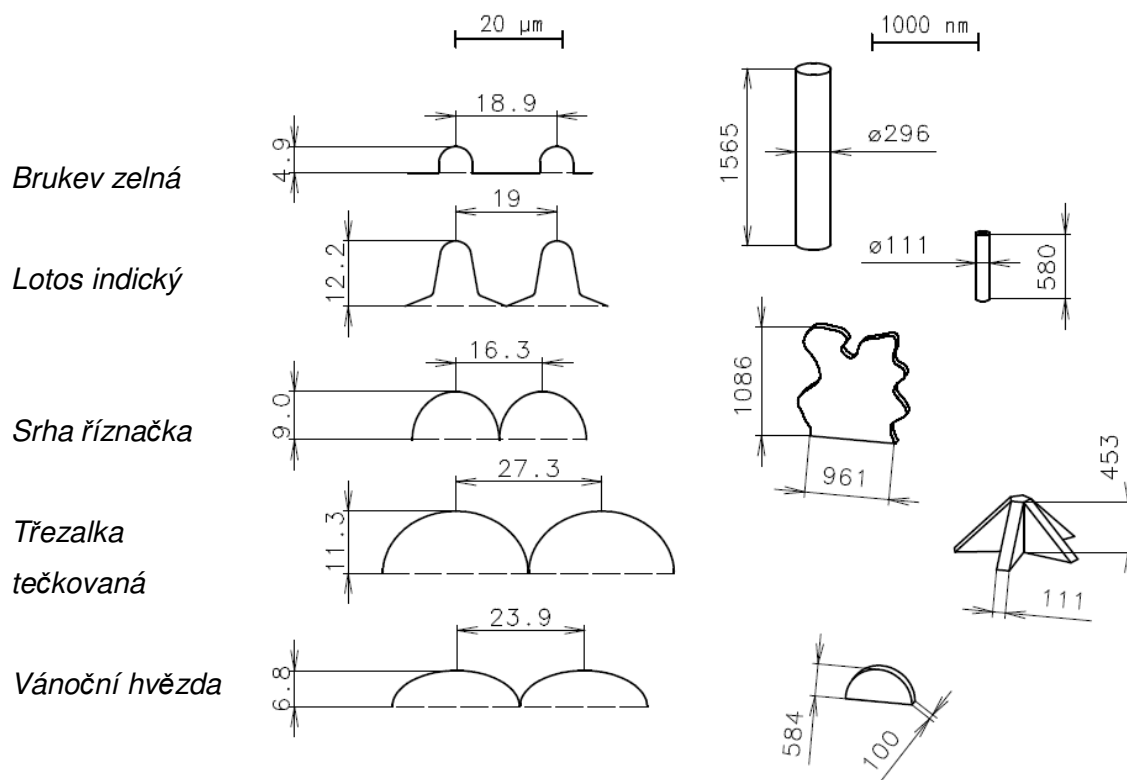
Rostlina	Rozteč P^* [μm]
Brukev zelná, list hs	-
Lotos indický, list hs	17,7
Srha říznačka, list hs	16,3
Třezalka tečkovaná, list hs	25,3
Vánoční hvězda, list hs	22,2

4. Diskuze výsledků

Povrchy listů vybraných 5ti rostlin se pohybovaly na hranici hydrofobicity a superhydrofobicity. Tabulka 10 shrnuje hustoty buněk a vosků těchto povrchů. Hustota buněk pro brukey zelnou a srhu říznačku byla přepočtena s předpokladem, že místo rovnoběžných zvrásnění by byly buňky s roztečí odpovídající rozteči zvrásnění. Např. je-li rozteč vrásů brukve zelné 18,9 μm , jejich rovinná hustota je 52,9 zvrásnění na mm, rozšíří-li se tato hustota do plochy, bude úměrná kvadrátu rovinné hustoty, plošná hustota bude tedy 2800 buněk/ mm^2 . Obrázek 47 shrnuje základní rozměry buněk a vosků pro porovnání jejich velikostí.

Tab. 11: Hustoty buněk a vosků vybraných rostlin

Rostlina	Hustota buněk [mm^{-2}]	Hustota vosků [$10^3 \cdot \text{mm}^{-2}$]
Brukev zelná, list hs	2.800	715
Lotos indický, list hs	3.205	6.067
Srha říznačka, list hs	3.764	2.442
Třezalka tečkovaná, list hs	1.562	1.088
Vánoční hvězda, list hs	2.022	2.338

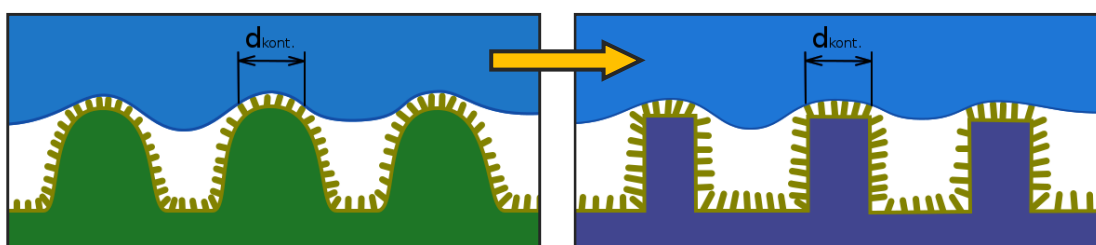


Obr. 47: Základní rozměry buněk a vosků vybraných rostlin.

Fotografická dokumentace dokazuje, že nesmáčivých povrchů lze dosáhnout různou morfologií mikro i nanostruktury. Tato variabilita se netýká pouze morfologie, ale i rozměrů jednotlivých útvarů, jejich hustoty a uspořádání. Úlohu hrají také chemická složení jednotlivých vosků. Rozteče všech objektů se významně nelišily, pohybovaly se kolem 16,3 do 27,3 μm , výrazně se nelišila ani jejich hustota. Značné rozdíly však byly u rozměrů voskovitých útvarů a jejich hustot. Nejvýraznější rozdíl lze pozorovat mezi brukví zelnou, jejíž hustota vosků je cca 715 tis. na mm^2 a lotosem indickým, který má téměř o řád větší hustotu, 6067 tis. na mm^2 . Brukev zelná má vzhledem ke své nízké hustotě vosků přibližně 3x větší jejich rozměry oproti lotosu.

Cílem této práce je navrhnout rozměry, které poslouží jako podklad pro výrobu hydrofobních povrchů. Prvním krokem je navržení optimálních rozměrů mikrostruktury s ohledem na technologii, kterou bude vyráběna. Nutno podotknout, že tvary buněk na rostlinách mají velmi nepravidelné tvary. Tyto tvary byly aproximovány do jednoduchých geometrických útvarů, jako např. půlkoule, válce nebo kužely se zaoblením. Na těchto útvarech byly naměřeny základní rozměry: kontaktní průměr, výška, rozteč. Tyto rozměry mohou být použity jako podklad pro výrobu hydrofobních a superhydrofobních povrchů.

Vytvořit přesnou kopii organických povrchů je možné (pomocí replik), některé práce [30] dokonce uvádějí, že byly tyto pokusy úspěšně provedeny s povrchy lotosu indického, ale takto lze přenést pouze strukturu z konkrétního listu nebo květu o určité velikosti plochy. Proto tento postup nelze použít na velké plochy požadovaných tvarů. Z hlediska kontaktní plochy není tvar buněk podstatný, protože kapka sedí pouze na jejich vrcholcích, zásadní je především rozteč buněk a průměr, na kterém je kapka v přímém kontaktu s vosky $d_{\text{kont.}}$, což udává hodnotu f_{LSmikro} . Důležitá je také výška buněk H , která má vliv na stabilitu Cassieho stavu při působení dynamického tlaku (rce. 21). Z tohoto hlediska lze buňky nahradit výběžky základních geometrických útvarů: hranoly nebo válce (obr. 48), což je výhodné i z výrobního hlediska.



Obr. 48: Detail sedící kapky na přírodním a umělém povrchu se zachováním P , $d_{\text{kont.}}$ a H .
(vlastní obrázek)

Nevýhodou je, že při velkém tlaku kapaliny může dojít k proražení jejího povrchu právě těmito útvary, díky jejich ostrým hranám. U zvyšujícího se sloupce vody působí

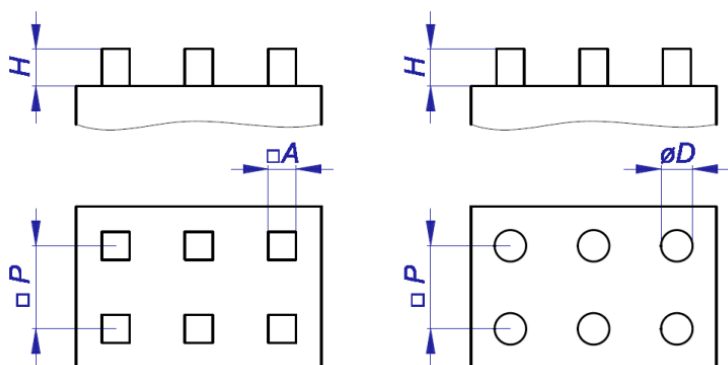
její tíha na stejnou plochu, přičemž dochází k růstu tlaku, až na mezní tlak, který kapku prorazí. Dojde ke zvýšení f_{LS} , R_f a tím i ke zvýšení smáčivosti. U rostlinných povrchů se může díky jejich konkávním tvarům tíha kapaliny rozkládat na ploše, která se zvětšuje s rostoucí tíhou kapaliny. Díky absenci ostrých hran hrozí menší riziko propíchnutí povrchu kapaliny.

V případě proudící kapaliny jsou mikro i nanoútvary zatěžovány nejen tlakem, ale také ohybem. Největší ohybový moment působí v kořeni útvarů, proto je žádoucí, když útvary rozšiřují svůj průřez od vrcholu k patě, jak lze pozorovat na rostlinných površích. Z tohoto důvodu by měly ideální útvary na vyrobených površích tvar komolých kuželů nebo komolých jehlanů, což by bylo finančně, časově i technologicky velmi náročné.

S ohledem na složitost a náročnost výroby povrchů s lotosovým efektem by bylo výhodné volit čtvercové uspořádání buněk s přednostně čtvercovým (obr. 46c) nebo kruhovým průřezem, aby bylo možné vytvářet mikrostrukturu pouze ve 3 osách. V případě hexagonálního uspořádání by byly potřeba 4 osy, což by zvýšilo náročnost výroby. V následující tabulce 12 jsou uvedeny rozměry pro výrobu mikrostruktury (obr. 49) navržené na základě přírodních objektů.

Tabulka 12: Navržené rozměry pro mikrostrukturu.

Podklad pro rozměry	Strana A [μm]	Průměr D [μm]	Výška H [μm]	Rozteč P [μm]
Brukev zelná	-	-	-	-
Lotos indický	5,8	6,6	12,2	17,7
Srha říznáčka	7,4	8,3	9,0	16,3
Třezalka tečkovaná	8,5	9,6	11,3	25,3
Vánoční hvězda	7,0	7,9	6,8	22,2



Obr. 49: Schéma navržené mikrostruktury s obecnými rozměry

Je třeba si uvědomit, že v případě výroby rozměrných technických povrchů je potřeba vyrobit obrovské množství povrchových útvarů. Např. počet útvarů na destičce o rozměrech 10x10 cm bude v řádech 10^7 , v závislosti na rozteči, event. hustotě. Počet útvarů na desce 1 m² už dosáhne řádu 10^9 . Výsledky měření kontaktních úhlů ukázaly, že všech pět vybraných objektů mělo podobné hodnoty kontaktních úhlů (141,9 – 151,6°) i hysterezí kontaktního úhlu (1,4 – 2,1°), vykazovaly i podobné vlastnosti včetně samočisticí schopnosti. Z důvodu podobných vlastností je výhodné navrhnout jako konečný vzor ten, který má nejmenší hustotu buněk a tím největší rozteč, což je vzor navržený na základě třezalky tečkované. Rozměry tohoto vzoru jsou následující: rozteč 25,3 μm; výška 11,3 μm; průměr 9,6 μm a délka strany 8,5 μm. K vytvoření takového mikrostruktury je nutné použít postupy, jimiž lze řídit její rozměry, např. litografie, nebo elektrojiskrové obrábění.

Tabulka 4 ukazuje, že poměr celkového kontaktního rozhraní mezi kapkou a povrchem f_{LShier} je 1,6 až 3,8 %, což dokazuje, že kapka se povrchu téměř nedotýká, sedí pouze na špičkách vosků, kohezní síly převažují nad adhezními a kapka vody má možnost se sbalit díky svému velkému povrchovému napětí. K dosažení takto nízkého f_{LShier} je zapotřebí dvoustupňová struktura, tedy nestačí pouze mikrostruktura, ale je nutná i nanostruktura. Vosky tvořící nanostrukturu listů a květů jsou velmi křehké, i pouhým setřením ruky dojde k jejich porušení a ztrátě specifických vlastností. Z tohoto důvodu je na technické povrchy potřeba nanést nanoútvary s lepšími mechanickými vlastnostmi, než mají vosky. Nanoútvary je potřeba nanášet technologií, kterou je možné řídit morfologii nanoútvárů ale také jejich hustotu. Nejdostupnější technologie splňující tyto požadavky jsou sol-gel proces, napařování (PVD proces) nebo plazmaticky vylepšená chemická depozice z par (PECVD). Těmito metodami lze vyrábět nanoútvary z SiO₂, TiO₂, ZnO₂ a dalších. Tyto metody jsou také základní pro výrobu uhlíkových nanotrubiček, které lze také použít k tvorbě nanostruktury. S ohledem na množství (např. hustota vosků lotosu indického je cca 6 milionů na mm²), uspořádanost a tvary jednotlivých voskových útvarů nelze předepsat určitý pravidelně se opakující vzor jako v případě mikrostruktury. Z toho důvodu se dá jako rozhodující parametr nanoútvárů považovat jejich tvar, velikost a hustota. Pro budoucí účely je doporučeno nechat vyrobit mikrostrukturu na základě vzoru třezalky tečkované a nechat nanést nanoútvary s odstupňovanou velikostí a hustotou odpovídající hodnotám zjištěným na voscích vybraných rostlin. U vosků s hexagonálním uspořádáním buněk (lotos indický, třezalka tečkovaná a vánoční hvězda) se ukázalo, že jejich voskové nanoútvary mají přibližně stejné rozměry. Nejdelší rozměry (délka trubičky lotosu, výška hvězdice třezalky a poloměr destičky vánoční hvězdy) se pohybovaly přibližně kolem 500 nm. Průměr trubiček lotosu a šířky destiček třezalky a

vánoční hvězdy byly přibližně 100 nm. Průměrná délka tyčinek brukve zelné byla cca 1550 nm a jejich průměr 300 nm. U srhy říznačky to byly okousané destičky přibližně 1000x1000 nm s tloušťkou do 100 nm.

5. Závěr

V první části práce byla popsána teorie smáčení, základní stavba listů a květů pro pochopení funkce jejich ochranné vrstvy, kutikuly, dále byly klasifikovány typy buněk a voskovitých útvarů, podle této klasifikace byly určeny typy buněk a vosků na pozorovaných objektech.

V experimentální části bylo vybráno 15 rostlin, u nichž byly měřeny kontaktní úhly. U pěti rostlin s nejvyššími kontaktními úhly, které se pohybovaly od ($141,9$ do $151,6^\circ$), je dále měřena hystereze kontaktního úhlu. Naměřené hystereze kontaktních úhlů byly od $1,4$ do $2,1^\circ$. Těmto rostlinám je věnována další pozornost a z rozměrů jejich mikro a nanoútvárů jsou odvozeny rozměry pro vzory, které mohou sloužit jako podklady pro výrobu povrchů s podobnými vlastnostmi.

Struktura rostlin byla zdokumentována na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Tyto snímky demonstrují rozmanitost morfologií povrchů a také dokazují, že příroda dosahuje hydrofóbních a superhydrofóbních povrchů mnoha kombinacemi útvarů a velikostí, že není pouze jediná úzká cesta k jejich dosažení. Tyto vzory jsou ovšem velmi složité a běžně dostupnými technologiemi je takřka nemožné je vyrobit. Z toho důvodu byly navrženy mikrostruktury s pravidelně se opakujícími jednoduchými útvary, které mají stejné parametry jako jejich původní přírodní vzory. Jedněmi z těchto parametrů jsou hustoty útvarů odpovídající hustotám buněk na povrchu rostliny, podíl kontaktního rozhraní mezi kapkou a povrchem $f_{LSmikro}$. Protože mělo všech 5 vybraných objektů podobné vlastnosti, bude z hlediska náročnosti výhodné považovat za vzor tu strukturu, která má nejmenší hustotu a největší rozměry mikrovýstupků.

K výrobě je doporučen vzor sestavený na základě mikrostruktury z horní strany listu třezalky tečkované, u níž byl naměřen kontaktní úhel $151,6 \pm 1,5^\circ$ a hystereze kontaktního úhlu $1,7 \pm 1,0^\circ$. Tato hodnota kontaktního úhlu není konečná, může být vyšší v závislosti na morfologii nanoútvárů a jejich hustotě. Rozměry tohoto vzoru jsou následující: rozteč $25,3 \mu\text{m}$ pro čtvercové uspořádání; výška $11,3 \mu\text{m}$; délka strany $8,5 \mu\text{m}$ pro výstupky s čtvercovým průřezem eventuelně průměr $9,6 \mu\text{m}$ pro výstupky s kruhovým průřezem. Technologie vhodné pro výrobu takovéto mikrostruktury jsou elektrojiskrové obrábění a fotolitografie.

Nejvhodnější technologie pro výrobu nanoútvárů jsou sol-gel proces, napařování (PVD proces) nebo plazmaticky vylepšená chemická depozice z par (PECVD). Vhodné materiály, které lze vyrábět těmito postupy a zároveň vykazují dobré mechanické vlastnosti, tepelnou i chemickou stabilitu jsou SiO_2 , TiO_2 .

6. Použitá literatura

- [1] BHUSHAN, Bharat. Biomimetics: lessons from nature – an overview. In: *Phil. Trans. R. Soc. A* 367 [online]. Royal Society Publishing, 2009, 1445–1486 [cit. 2012-02-03]. DOI: 10.1098/rsta.2009.0011. Dostupné z: <http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/367/1893/1445.full.pdf+html>
- [2] Velcro USA Inc. [online]. [cit. 2012-02-03]. Dostupné z: <http://www.velcro.com/index.php?page=company>
- [3] KOCH, Kerstin, Bharat BHUSHAN a Wilhelm BARTHLOTT. Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics. In: *Progress in Materials Science, Volume 54, Issue 2*. Elsevier B.V., 2009, 137–178. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.07.003. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642508000704>
- [4] Wetting. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2012-02-03]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Wetting>
- [5] Cohesion, Adhesion, Spreading, and Surfactants. In: *Wilkes University* [online]. Wilkes-Barre [cit. 2012-02-03]. Dostupné z: <http://pharmacy.wilkes.edu/kibbeweb/lecture3.html>
- [6] Bartovská Lidmila, Šišková Marie: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav* [online]. Version 1.0. Praha : VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2012-02-03]. Available from www: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-img/obalka-1.html. ISBN 80-7080-579-X
- [7] ANTONINI, C., INNOCENTI, T. HORN, M. MARENGO a A. AMIRFAZLI. Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems. In: *Cold Regions Science and Technology* 67. Elsevier, 2011, s. 58-67. DOI: 10.1016/j.coldregions.2011.02.006. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165232X11000401>
- [8] BHUSHAN, Bharat, Yong CHAE HUNG a Kerstin KOCH. Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. In: CHAE JUNG, Yong. *Phil. Trans. R. Soc. A*. London: Royal Society Publishing, 2009, s. 1631-1672. DOI: 10.1098/rsta.2009.0014. Dostupné z: http://www.mecheng.osu.edu/nlbb/files/nlbb/PhilTrans_Rev_HiearStruc_Jung-09.pdf
- [9] YAN, Y. Y., N. GAO a W. BARTHLOTT. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. In: *Advances in Colloid and Interface Science, Volume 169, Issue 2*. Elsevier B.V., 2011, 80–105. DOI: 10.1016/j.cis.2011.08.005. Dostupné z:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868611001552>

- [10] JIANG, Lei a Lin FENG. *Bioinspired Intelligent Nanostructured Interfacial Materials*. China: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. and Chemical Industry Press, 2010. ISBN 978-981-4280-31-0.
- [11] Photosynthesis. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2012-02-04]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Photosynthesis>
- [12] JAKRLOVÁ, Jana, Lubomír KINCL a Miroslav KINCL. *Biologie rostlin: Pro 1. ročník gymnázií*. Praha: FORTUNA, 1993. ISBN 80-7168-090-7.
- [13] *Leaf Structure*. Kennebecasis Valley High School. Dostupné z: http://kvhs.nbed.nb.ca/gallant/biology/leaf_structure.html
- [14] Phloem. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2012-01-12 [cit. 2012-02-04]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Phloem>
- [15] Xylem. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2011-12-23 [cit. 2012-02-04]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Xyl%C3%A9m>
- [16] Cévní svazek. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2011-04-21 [cit. 2012-02-04]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9vn%C3%AD_svazek
- [17] The getting of plant wisdom. In: *ABC Science* [online]. 2001-04-10 [cit. 2012-02-04]. Dostupné z: <http://www.abc.net.au/science/articles/2001/05/10/293607.htm>
- [18] Factors limiting photosynthesis. In: *BBC* [online]. London: BBC, 2011 [cit. 2012-02-04]. Dostupné z: http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/add_aqa_pre_2011/plants/plants2.shtml
- [19] BARTHLOTT, Wilhelm, Christoph NEINHUIS, David CUTLER, Friedrich DITSCH, Iris MEUSEL, Inge THEISEN a Hiltrud WILHELM. Classification and terminology of plant epicuticular waxes. In: *Botanical Journal of the Linnean Society*. 126. London, 1998, 237–260.
- [20] KOCH, Kerstin a Wilhelm BARTHLOTT. Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials. In: *Phil. Trans. R. Soc. A* 367 [online]. London: Royal Society Publishing, 2009, 1487–1509 [cit. 2012-02-04]. DOI: 10.1098/rsta.2009.0022. Dostupné z: <http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/367/1893/1487.full.pdf>

- [21] *Salvinia auriculata* complex. In: [online]. [cit. 2012-02-04]. Dostupné z: http://itp.lucidcentral.org/id/fnw/key/FNW_Seeds/Media/Html/fact_sheets/Salvinia.htm
- [22] NOSONOVSKY, Michael a Bharat BHUSHAN. Hierarchical roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces. In: *Ultramicroscopy* 107. Elsevier B.V., 2007, 969–979. DOI: 10.1016/j.ultramic.2007.04.011. Dostupné z: <http://www.insurftch.com/docs/links/Related-Papers/Article-13-Nosonovsky07.pdf>
- [23] CHAE JUNG, Yong a Bharat BHUSHAN. Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces. In: *Scripta Materialia* 57. Elsevier Ltd., 2007, 1057–1060. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.09.004. Dostupné z: <http://www.insurftch.com/docs/links/Related-Papers/Article-2-ScriptaMaterial-BHUSHAN-2007.pdf>
- [24] EBERT, Daniel a Bharat BHUSHAN. Durable Lotus-effect surfaces with hierarchical structure using micro- and nanosized hydrophobic silica particles. In: *Journal of Colloid and Interface Science* vol. 368. Elsevier, 2012, 584–591. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.09.049. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711011866>
- [25] SOLGA, Andreas, Zdenek CERMÁN, Boris STRIFFLER, Manuel SPAETH a Wilhelm BARTHLOTT. The dream of staying clean: Lotus and biomimetic surfaces. In: *Bioinspiration & Biomimetics*, vol. 2, number 4. 2007, s. 126-134. DOI: 10.1088/1748-3182/2/4/S02. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/1748-3190/2/4/S02/>
- [26] JIN, Meihua, Xinjian FENG, Lin FENG, Taolei SUN, Jin ZHAI, Tiejun LI a Lei JIANG. Superhydrophobic Aligned Polystyrene Nanotube Films with High Adhesive Forces. In: *Advanced Materials* 17. 2005, s. 1977-1981. DOI: 10.1002/adma.200401726. Dostupné z: im.iccas.ac.cn/jinmeihua.pdf
- [27] Litografie. In: *Fakulta chemicko-inženýrská VŠCHT v Praze* [online]. [cit. 2012-02-25]. Dostupné z: http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/07_Litografie.pdf
- [28] MORAVEC, Zdeněk. PECVD – Plasma Enhanced CVD. [online]. [cit. 2012-05-11]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/cvd/pecvd-%E2%80%93-plasma-enhanced-cvd/>
- [29] SIMPSON, Randy. Explosive aerogels. [online]. [cit. 2012-05-11]. Dostupné z: <https://www.llnl.gov/str/RSimpson.html>
- [30] BHUSHAN, Bharat a CHAE JUNG. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. In:

Progress in Materials Science 56. London: Elsevier, 2011, s. 1-108. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2010.04.003. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642510000289>

- [31] ŠPINAR, Jiří. EDM – Elektrojiskrové obrábění. [online]. [cit. 2012-05-11]. Dostupné z: <http://www.toolscomp.cz/technologie/edm-elektrojiskrove-obrabeni/>
- [32] ŠVECOVÁ, Vendula. *Technologické parametry elektrojiskrového řezání drátovou elektrdou*. Brno, 2009. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=16998. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.
- [33] RAMÉ-HART. Information on Contact Angle [online]. [cit. 2012-05-11]. Dostupné z: <http://www.ramehart.com/contactangle.htm>
- [34] Contact Angle Measurements [online]. [cit. 2012-05-11]. Dostupné z: http://www.dmsf.ust.hk/metrology/about_ContactAngleMeasurement.pdf
- [35] KRÜSS. *Contact angle* [online]. [cit. 2012-05-11]. Dostupné z: <http://www.kruss.de/en/theory/measurements/contact-angle/measurement-contact-angle.html>
- [36] UTHSCSA ImageTool Version 3.0 Final. [online]. [cit. 2012-05-11]. Dostupné z: <http://compdent.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>
- [37] ImageJ Image Processing and Analysis in Java. [online]. [cit. 2012-05-11]. Dostupné z: <http://rsbweb.nih.gov/ij/>

Seznam příloh

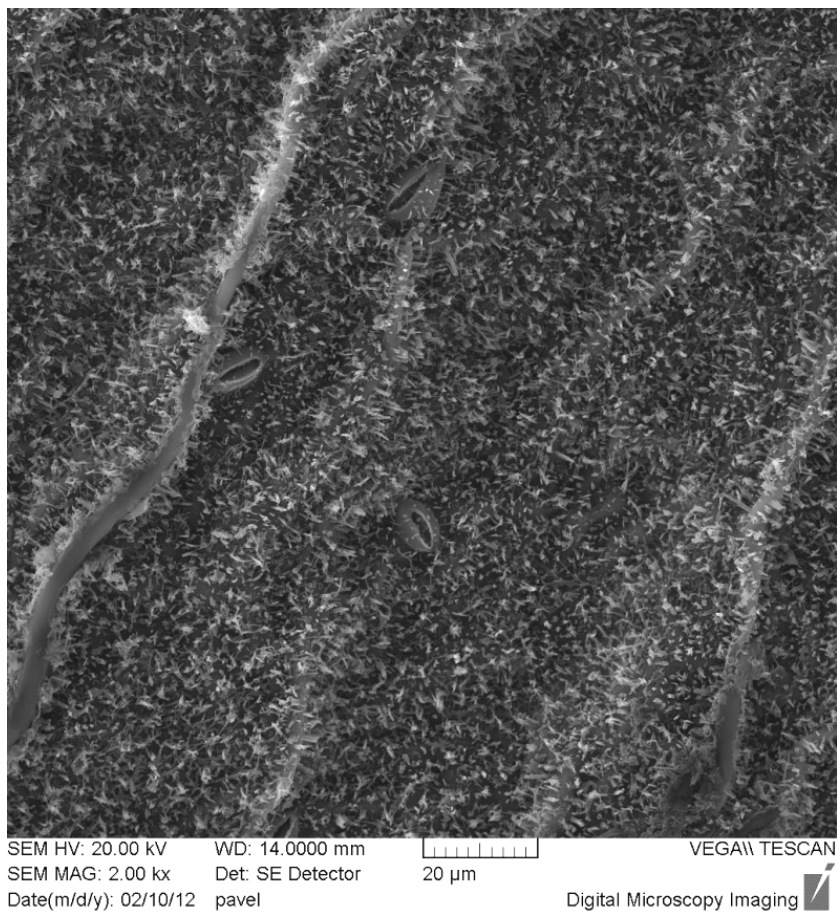
Příloha 1: Snímky z elektronového mikroskopu

Brukev zelná (<i>Brassica oleracea</i>)	- 69 -
Fíkovník drobnolistý (<i>Ficus benjamina</i>)	- 71 -
Jetel horský (<i>Trifolium montanum</i>)	- 73 -
Lotos indický (<i>Nelumbo nucifera</i>)	- 75 -
Maceška zahradní fialová (<i>Viola</i> × <i>wittrockiana</i>)	- 78 -
Pámelník bílý (<i>Symphoricarpos albus</i>)	- 80 -
Pelargónie zonále (<i>Pelargonium zonale</i>)	- 81 -
Srha říznačka (<i>Dactylis glomerata</i>)	- 82 -
Třezalka tečkovaná (<i>Hypericum perforatum</i>)	- 85 -
Vánoční hvězda (<i>Euphorbia Pulcherrima</i>)	- 86 -
Vrba bílá (<i>Salix alba</i>)	- 89 -

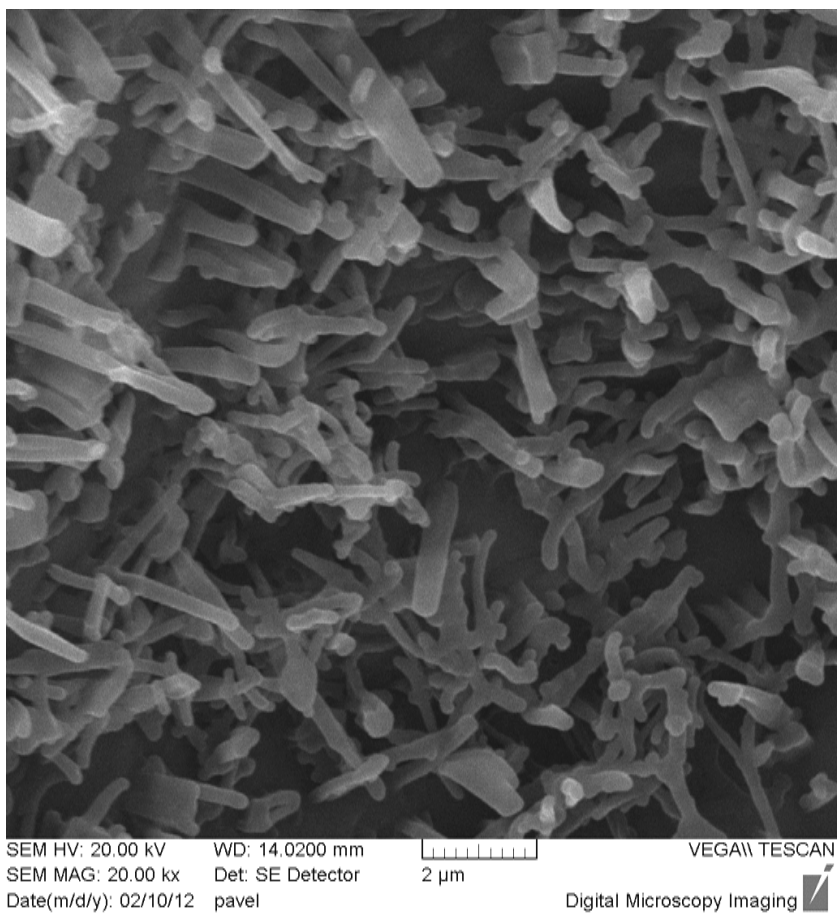
Příloha 2: Výkresová dokumentace

- 90 -

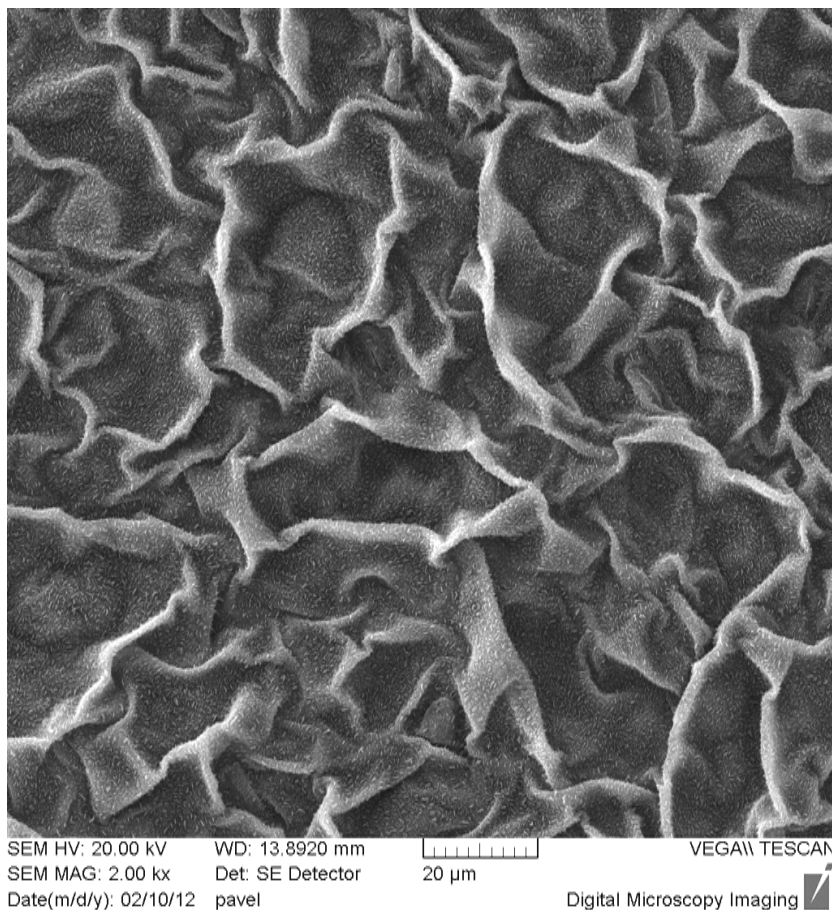
Brukev zelná (*Brassica oleracea*)



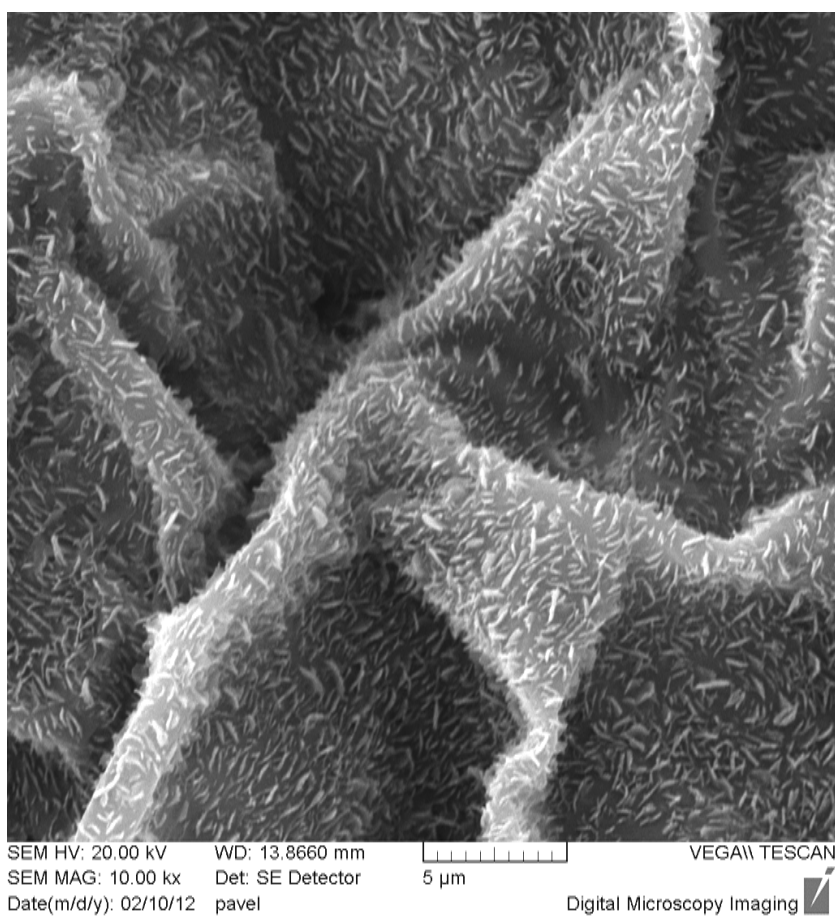
*Obr. P1a:
Brukev zelná,
horní strana
listu.*



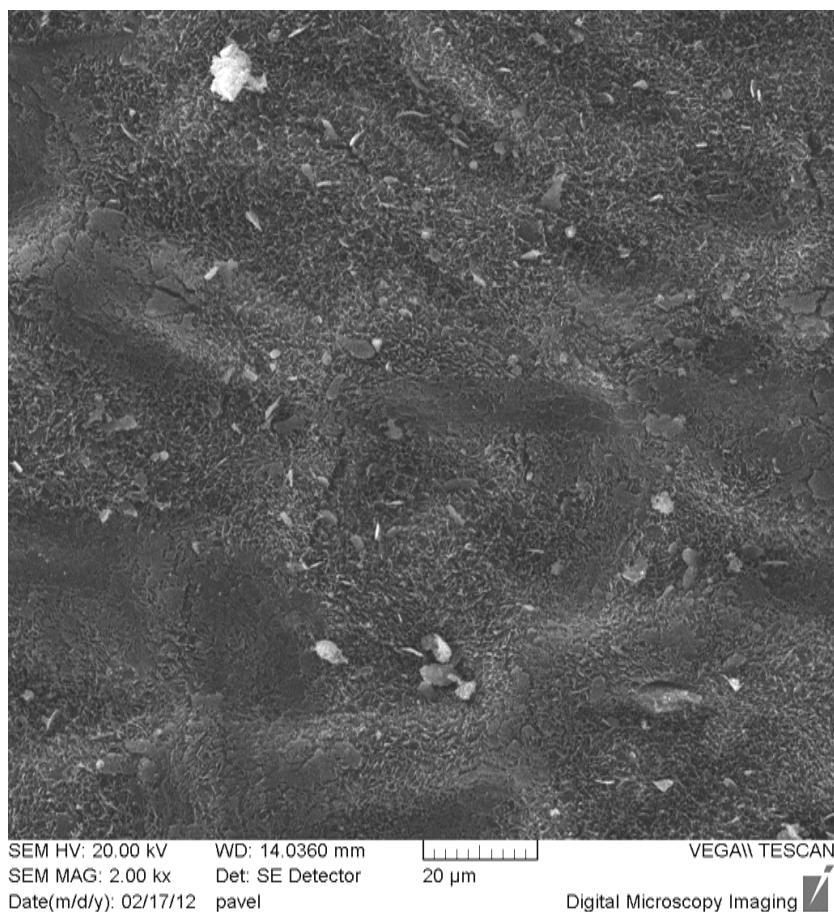
*Obr. P1b:
Brukev zelná,
horní strana
listu.*



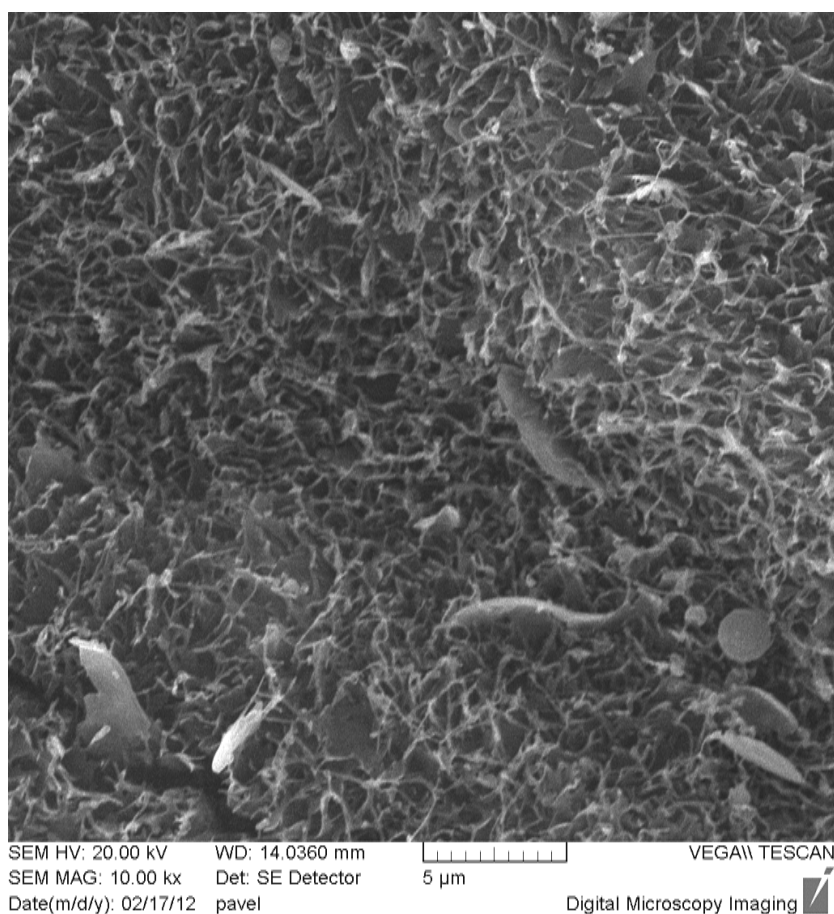
*Obr. P1c:
Brukev zelná,
spodní strana
listu.*



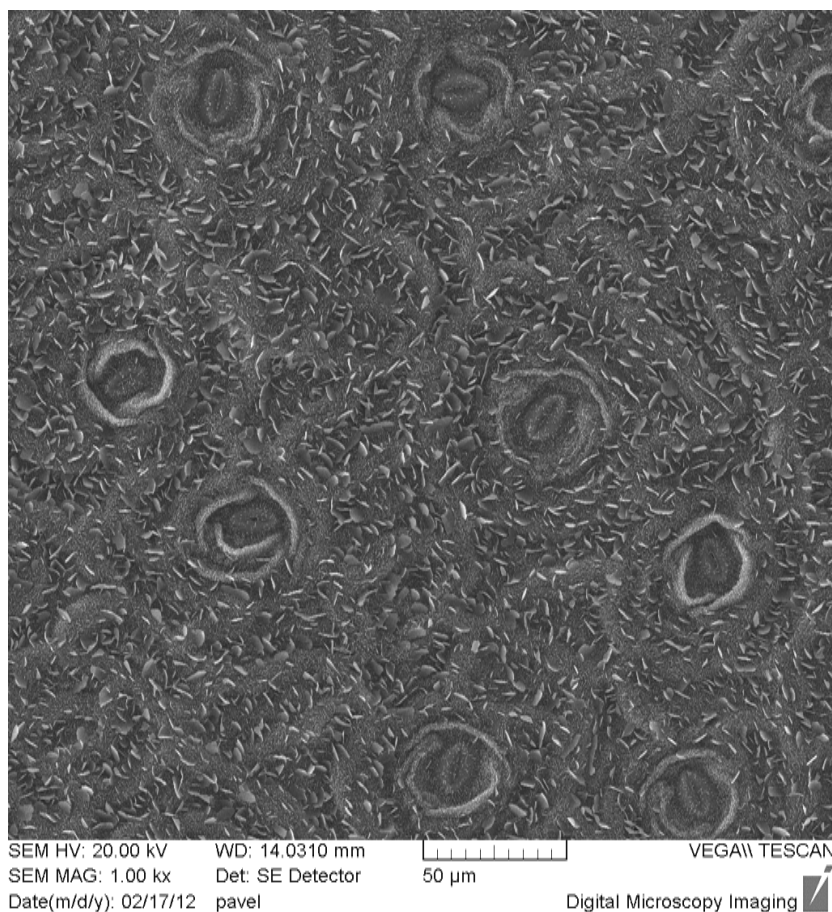
*Obr. P1d:
Brukev zelná,
spodní strana
listu.*



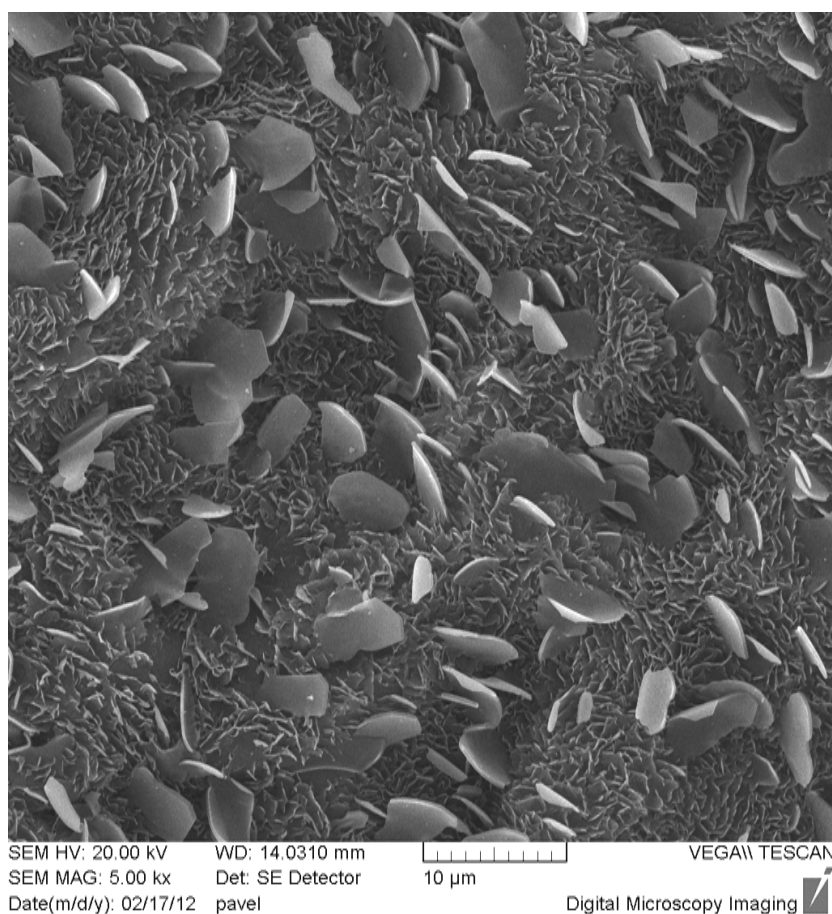
Obr. P2a:
 Fíkovník
 drobnolistý,
 horní strana
 listu.



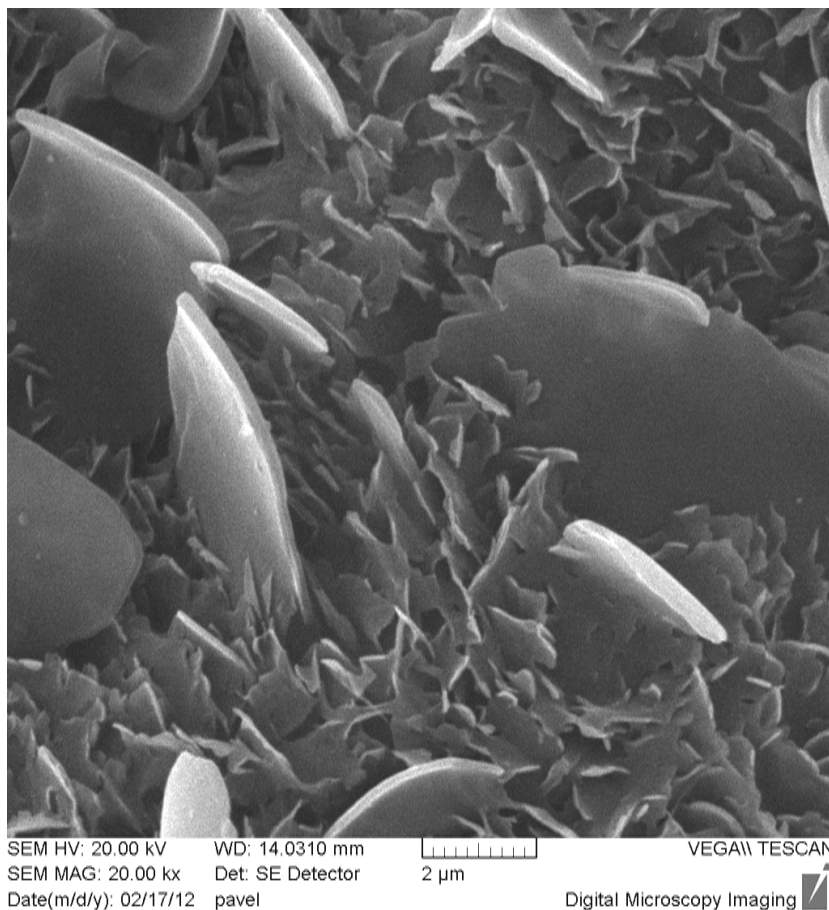
Obr. P2b:
 Fíkovník
 drobnolistý,
 horní strana
 listu.



*Obr. P2c:
 Fíkovec
 drobnolistý,
 spodní strana
 listu.*

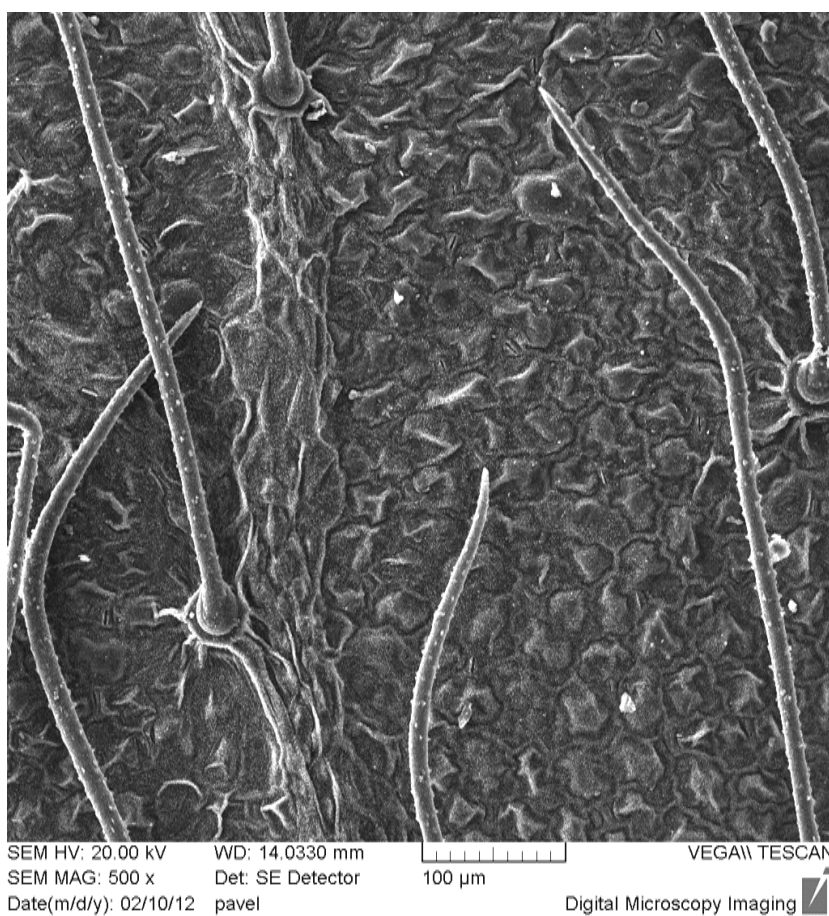


*Obr. P2d:
 Fíkovec
 drobnolistý,
 spodní strana
 listu.*

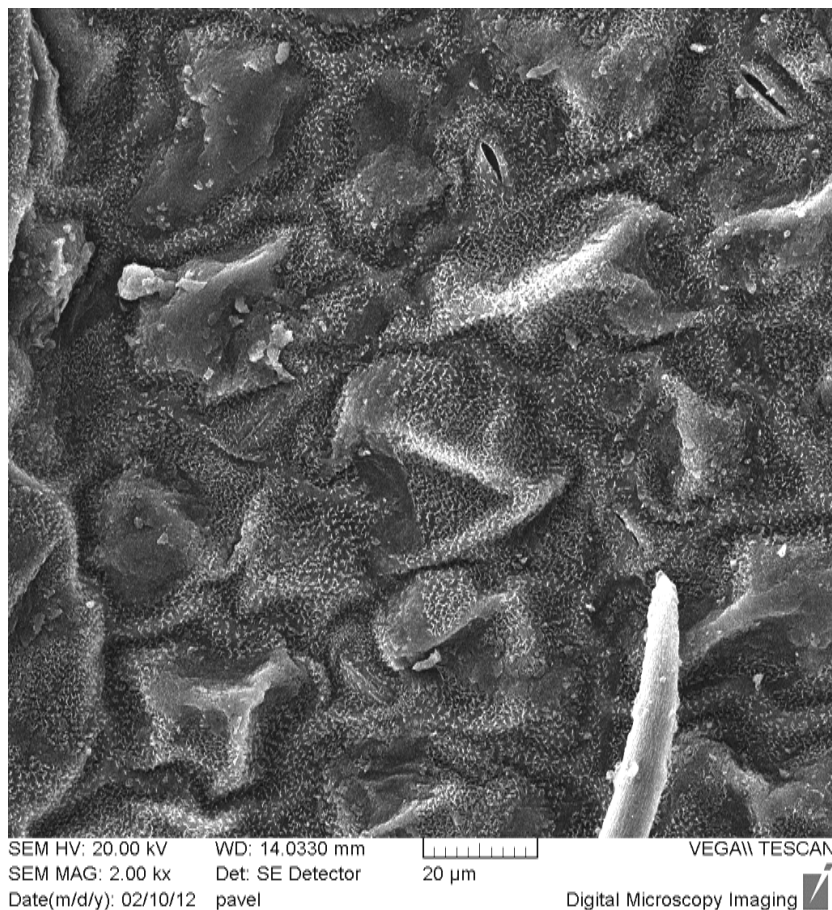


Obr. P2e:
Fíkovník
drobnolistý,
spodní strana
listu.

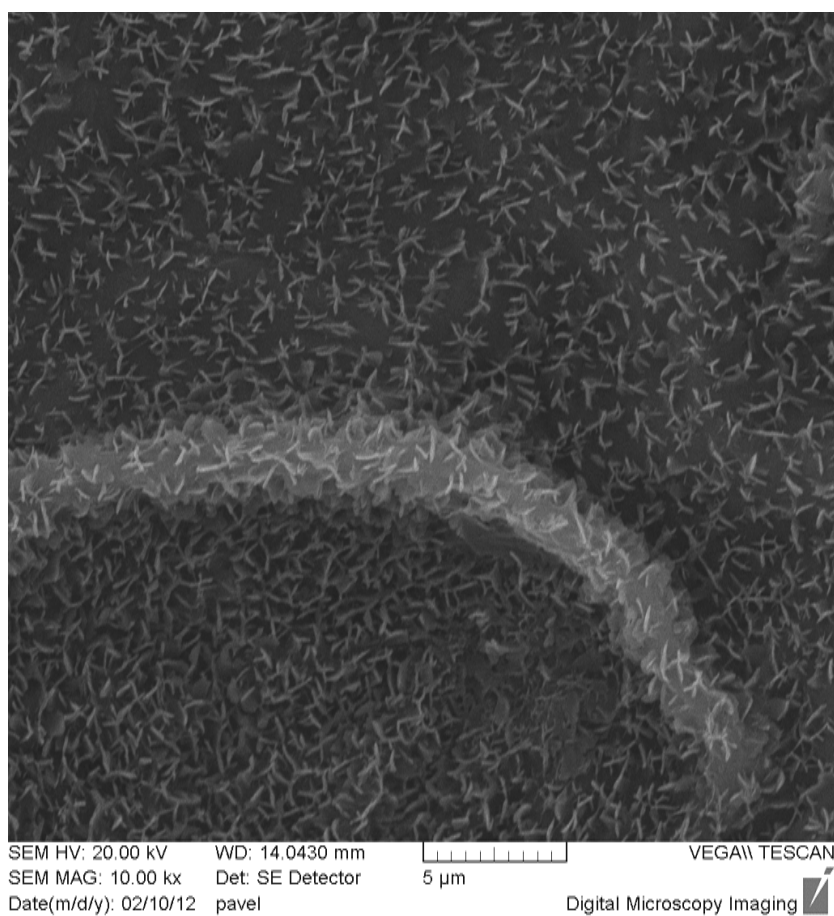
Jetel horský (*Trifolium montanum*)



Obr. P3a: Jetel
horský, horní
strana listu.

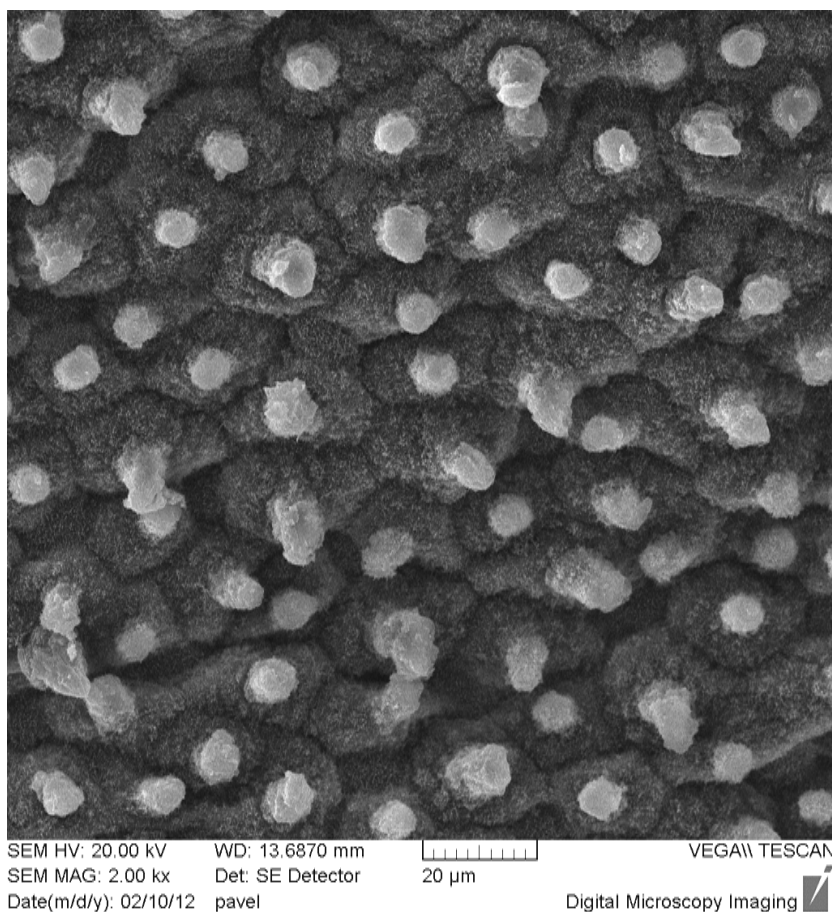


*Obr. P3b: Jetel
 horský, horní
 strana listu.*

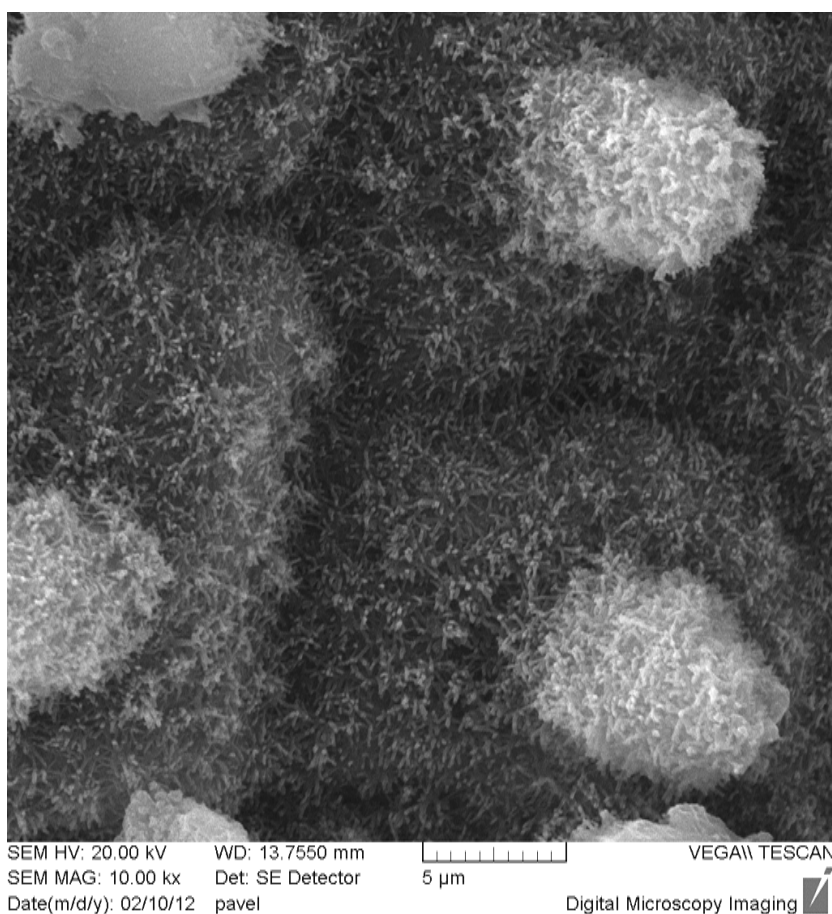


*Obr. P3c: Jetel
 horský, horní
 strana listu.*

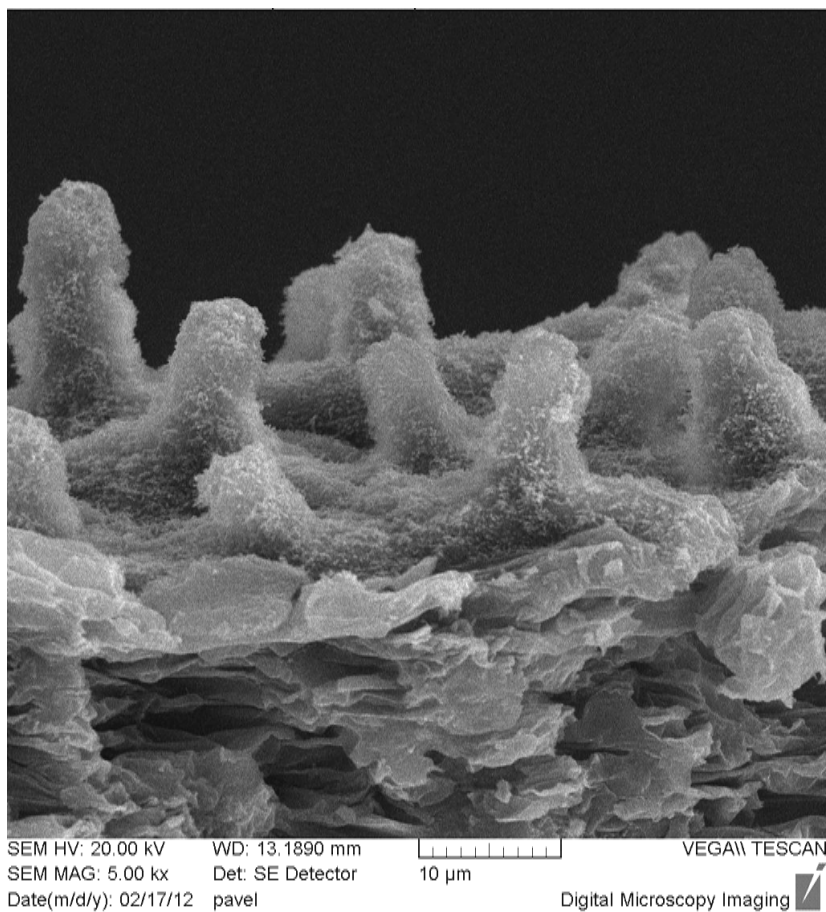
Lotos indický (Nelumbo nucifera)



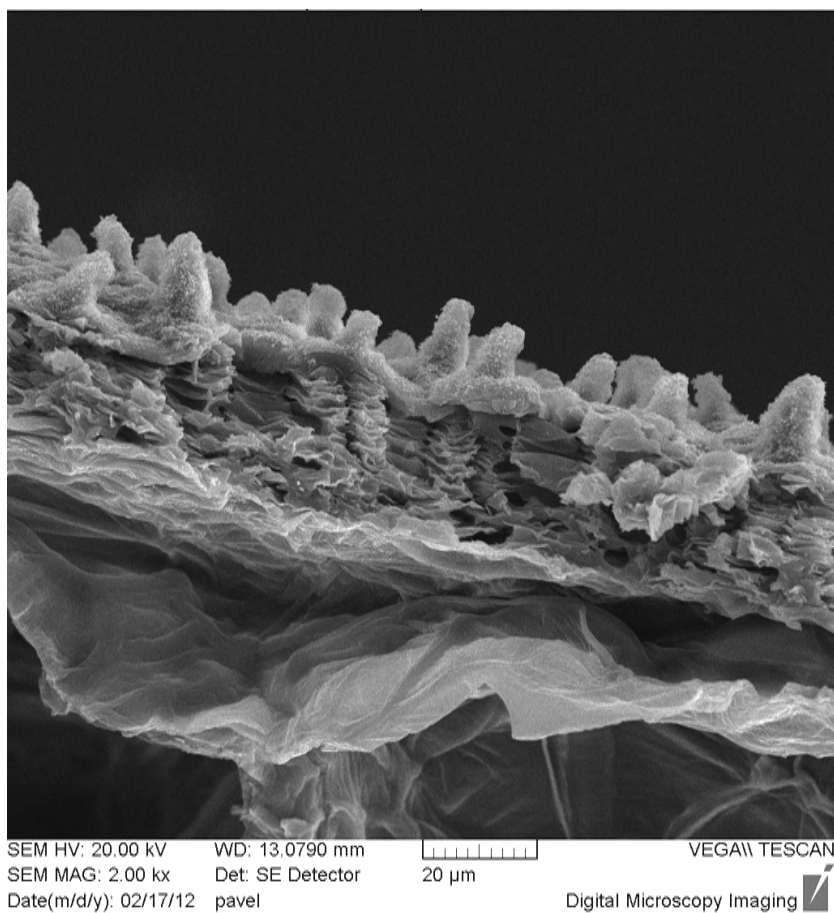
*Obr. P4a: Lotos
indický, horní
strana listu.*



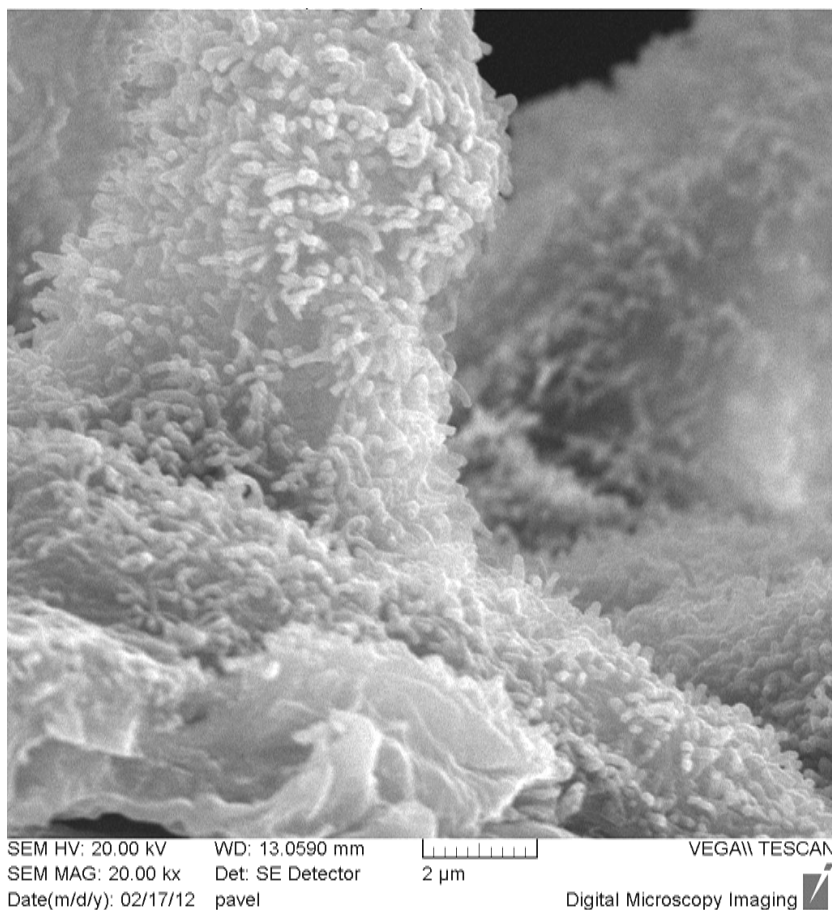
*Obr. P4b: Lotos
indický, horní
strana listu.*



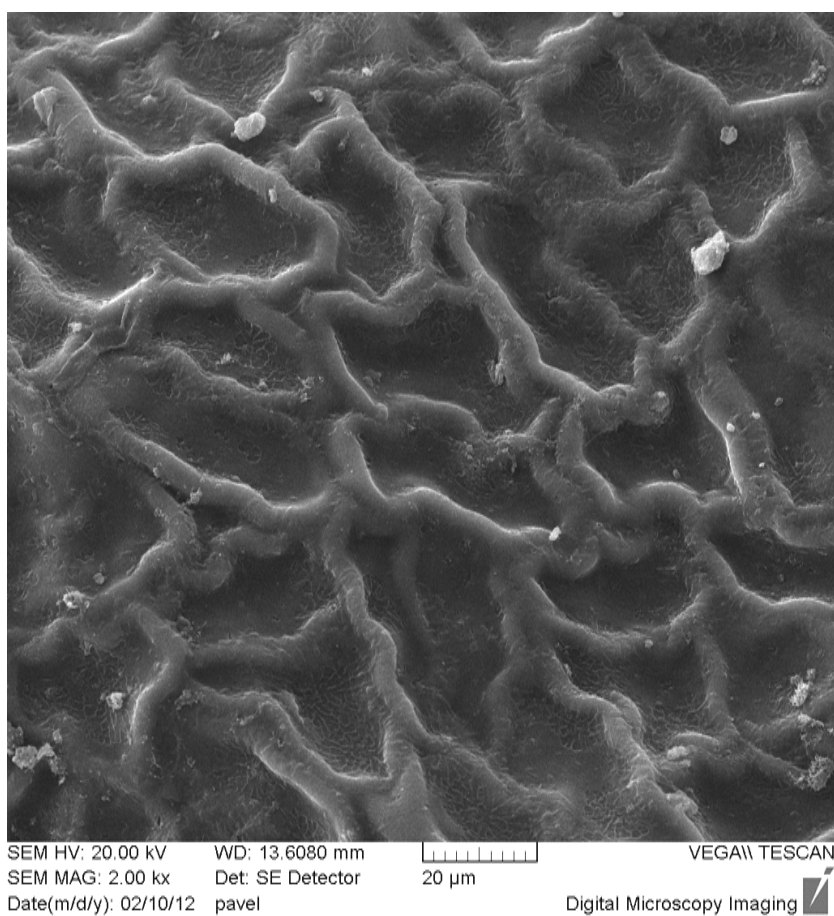
*Obr. P4c: Lotos
indický, horní
strana listu.*



*Obr. P4d: Lotos
indický, horní
strana listu.*

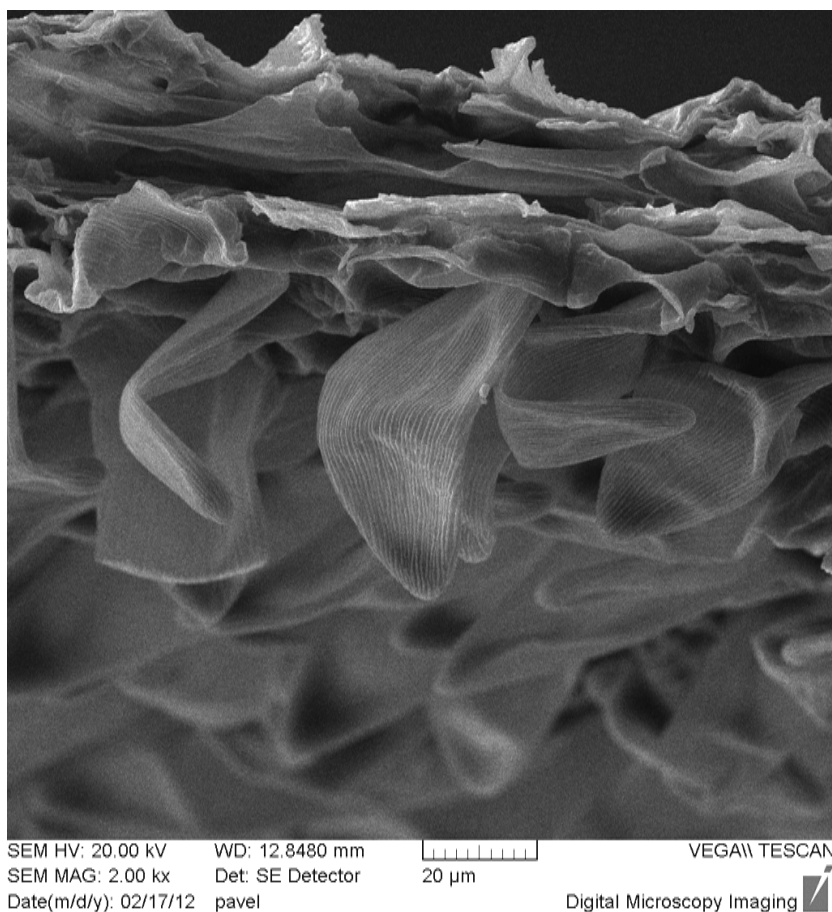


*Obr. P4e: Lotos
indický, horní
strana listu.*

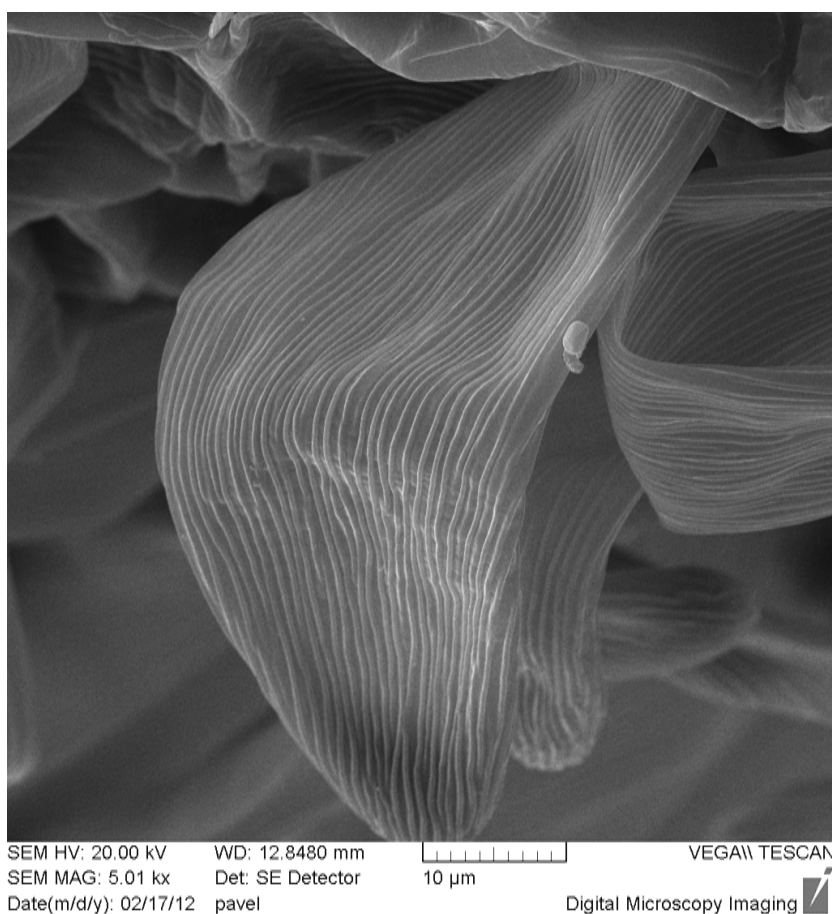


*Obr. P4f: Lotos
indický, spodní
strana listu.*

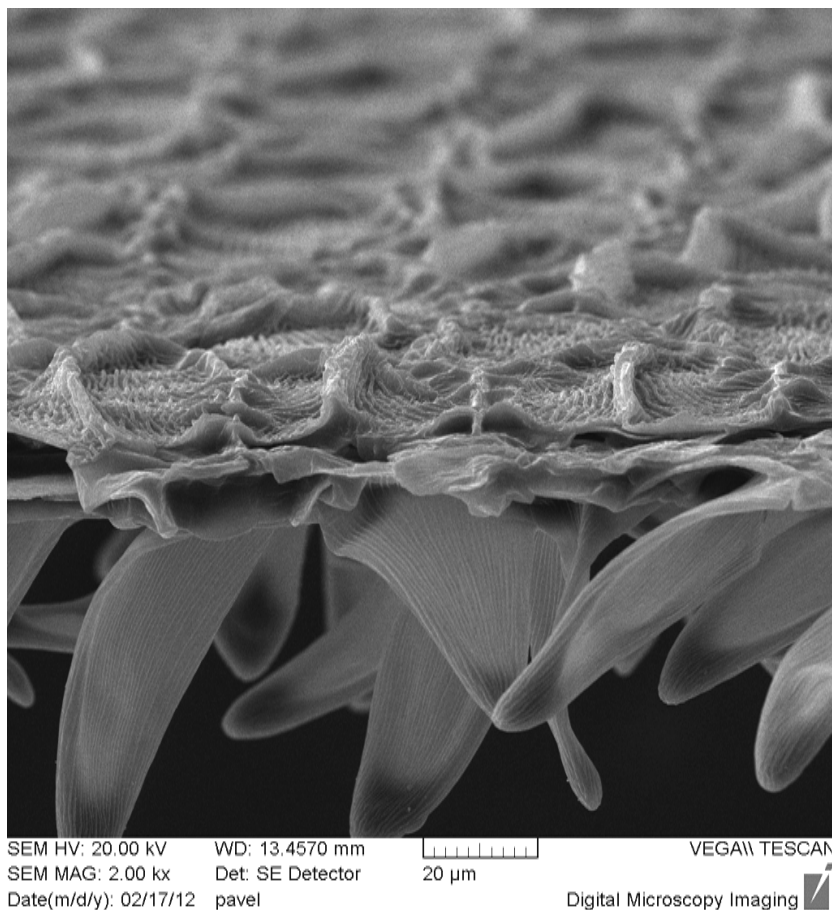
Maceška zahradní fialová (Viola x wittrockiana)



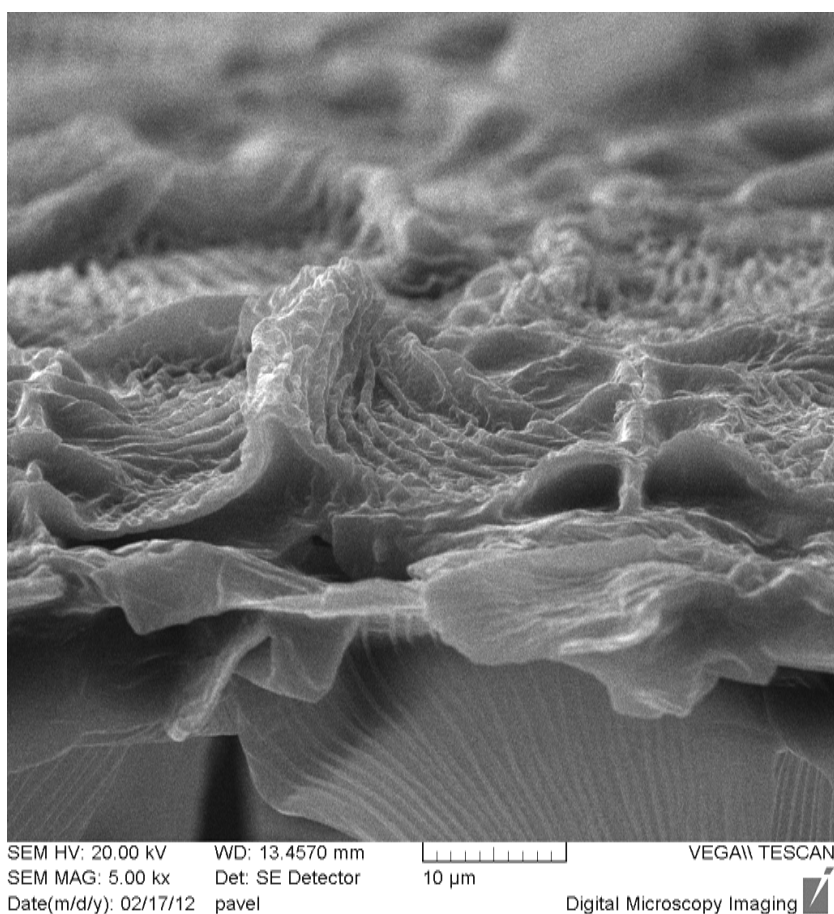
*Obr. P5a:
Maceška
zahradní fialová,
horní strana
listu.*



*Obr. P5b:
Maceška
zahradní fialová,
horní strana
listu.*

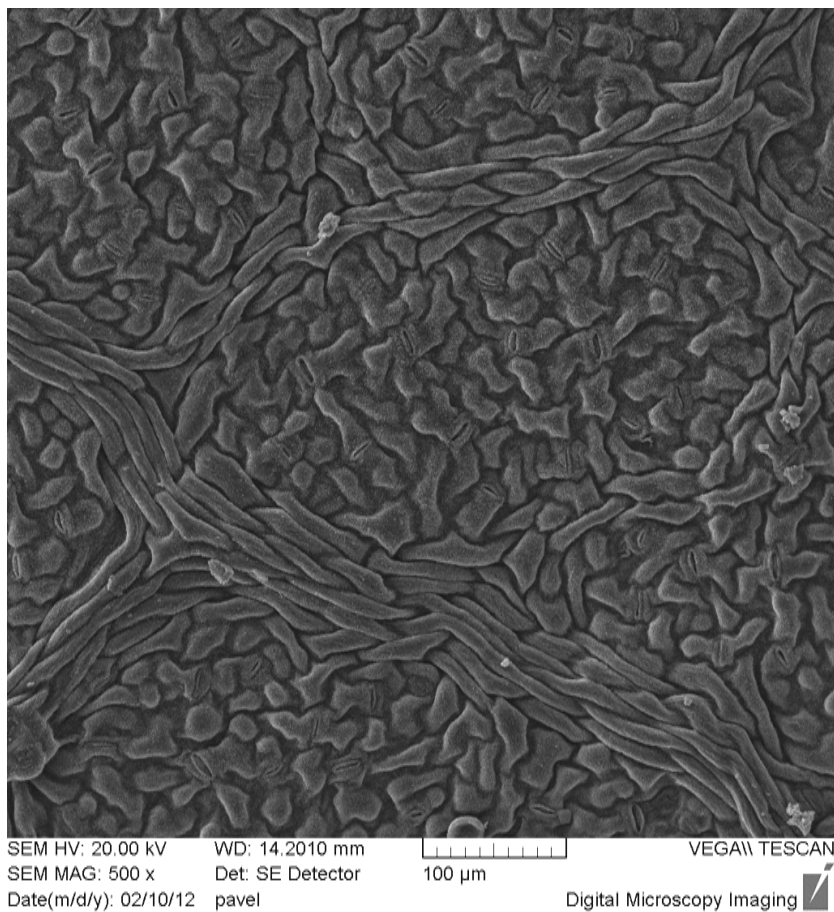


*Obr. P5c:
 Maceška
 zahradní fialová,
 spodní strana
 listu.*

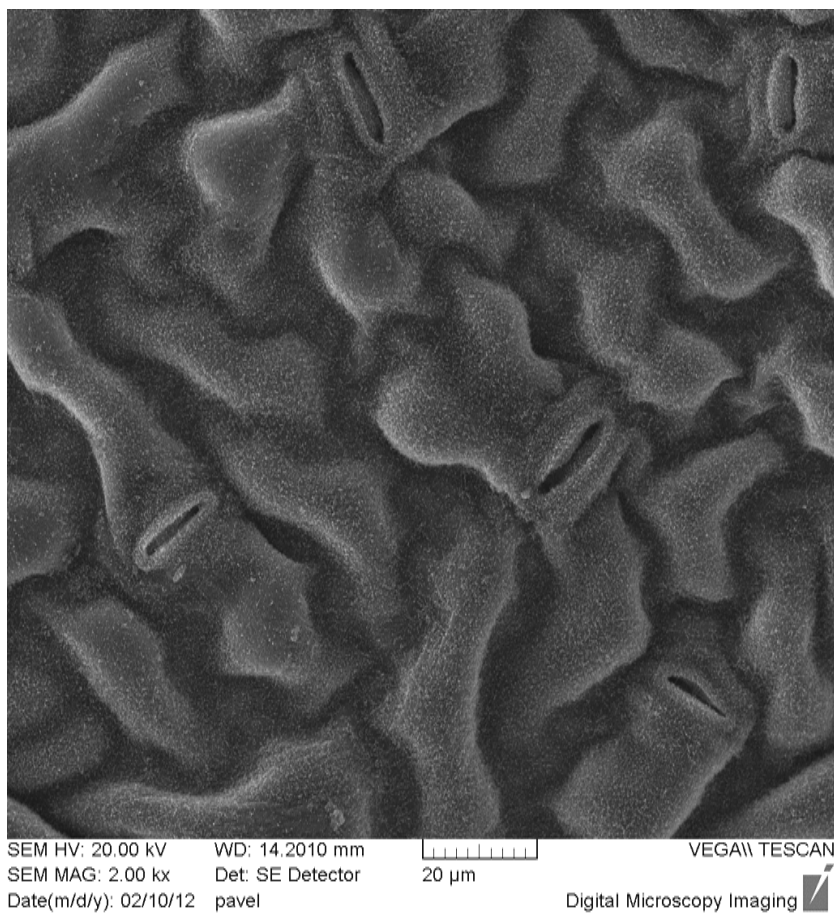


*Obr. P5d:
 Maceška
 zahradní fialová,
 spodní strana
 listu.*

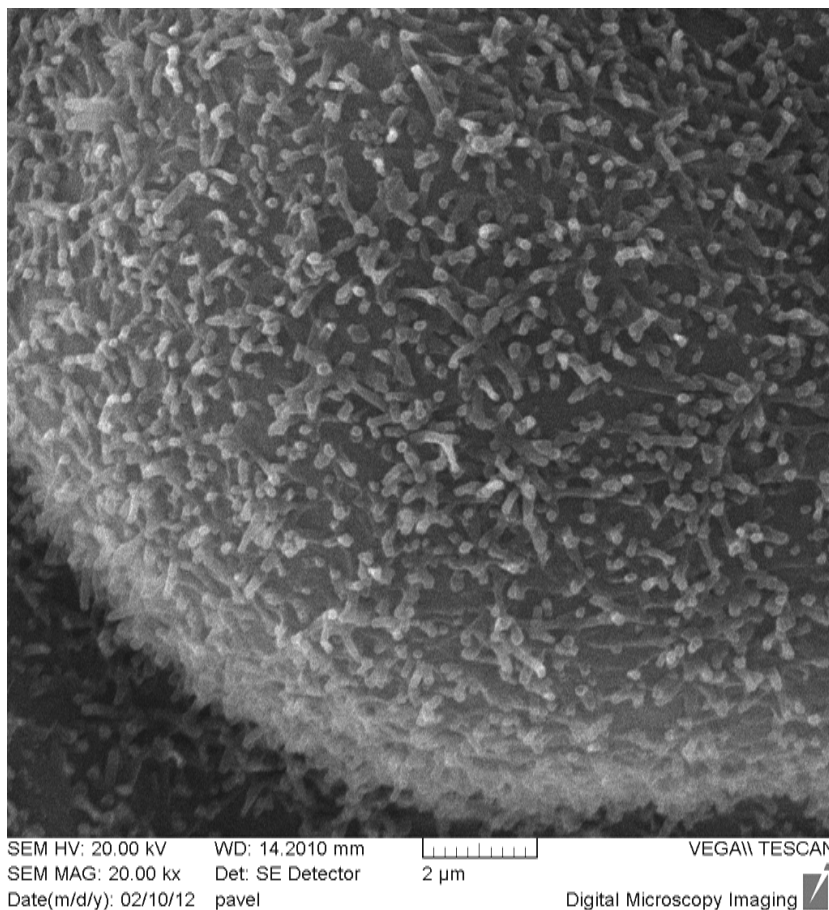
Pámelník bílý (*Symphoricarpos albus*)



*Obr. P6a:
Pámelník bílý,
horní strana
listu.*

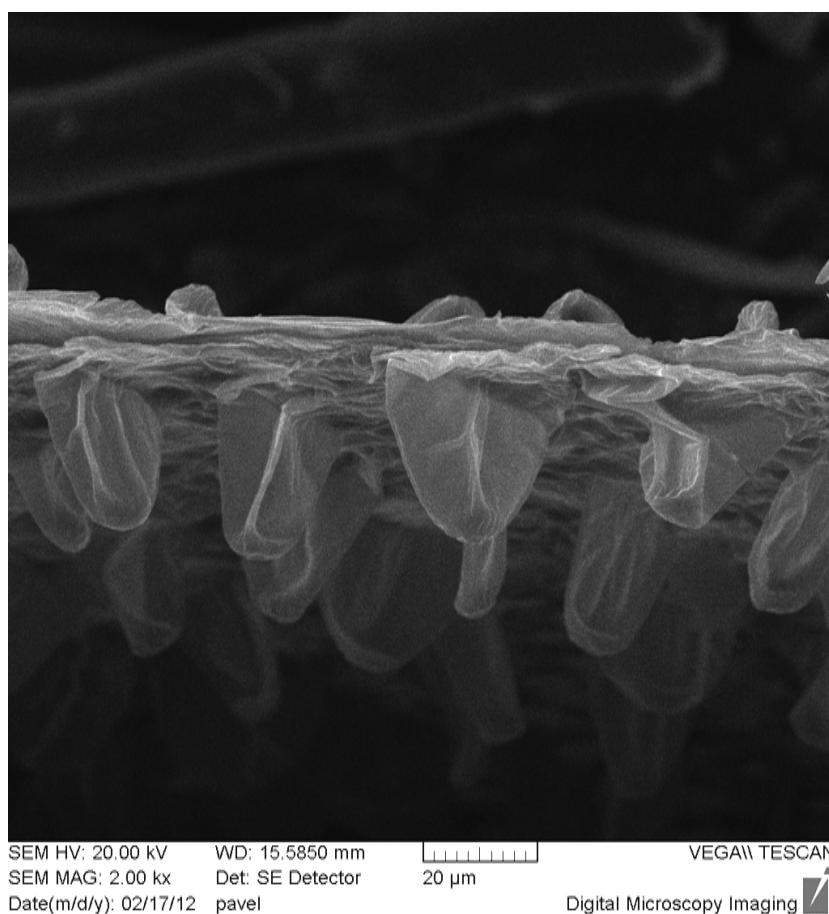


*Obr. P6b:
Pámelník bílý,
horní strana
listu.*

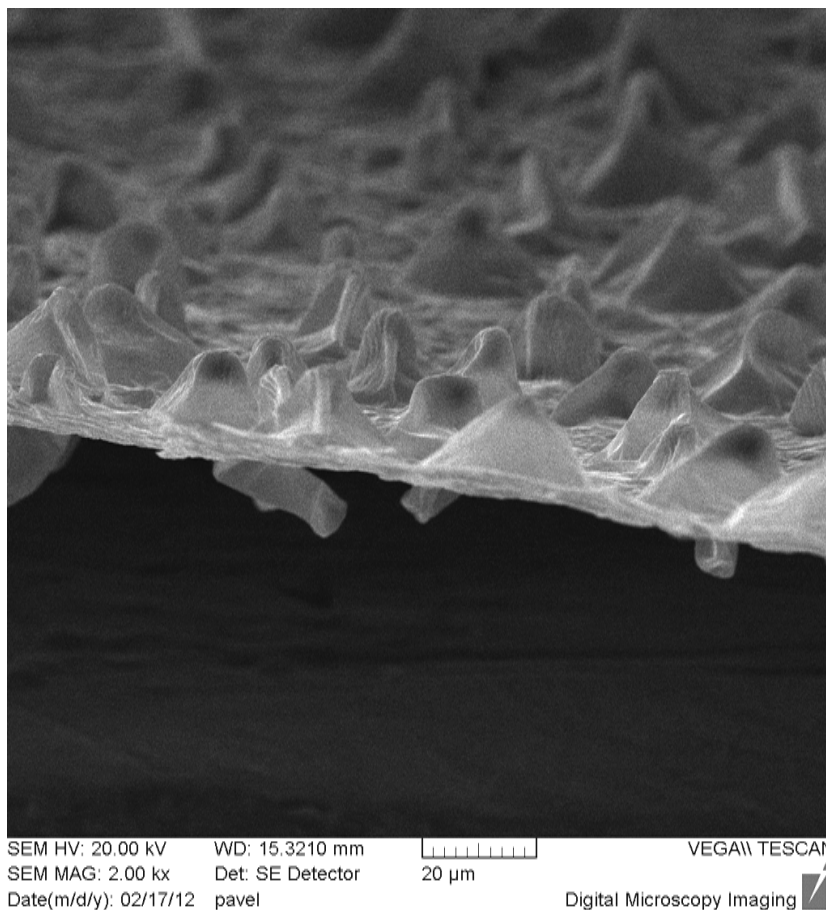


Obr. P6c:
Pámelník bílý,
horní strana
listu.

Pelargonie zonále (Pelargonium zonale)

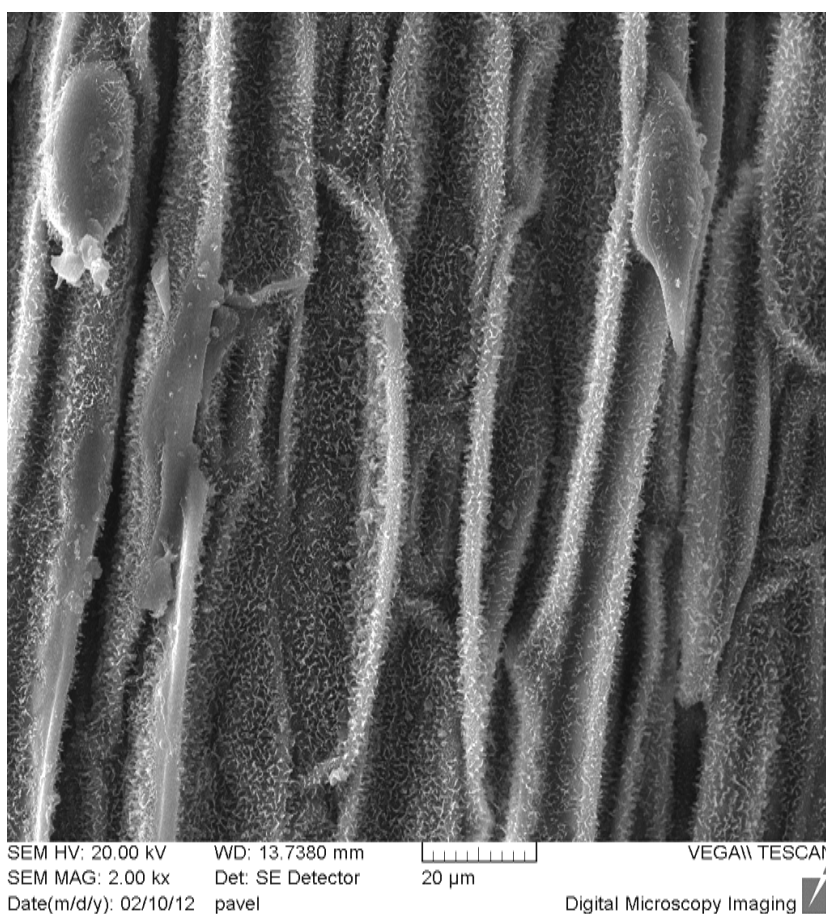


Obr. P7a:
Pelargonie
zonále, horní
strana listu.

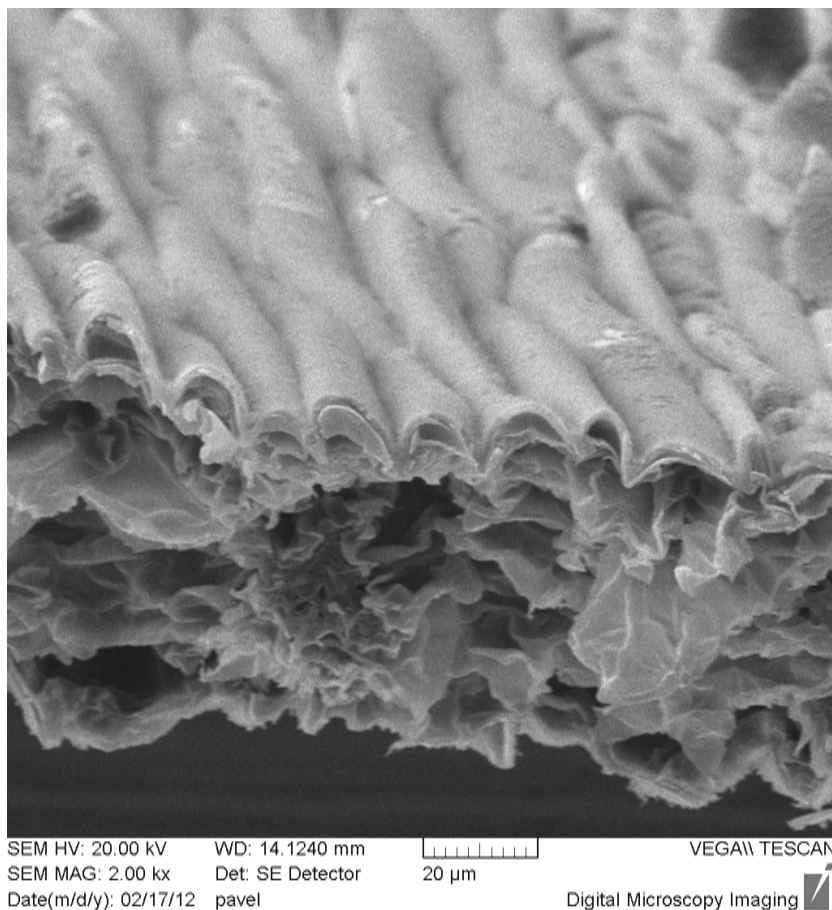


Obr. P7b:
Pelargonie
zonále, spodní
strana listu.

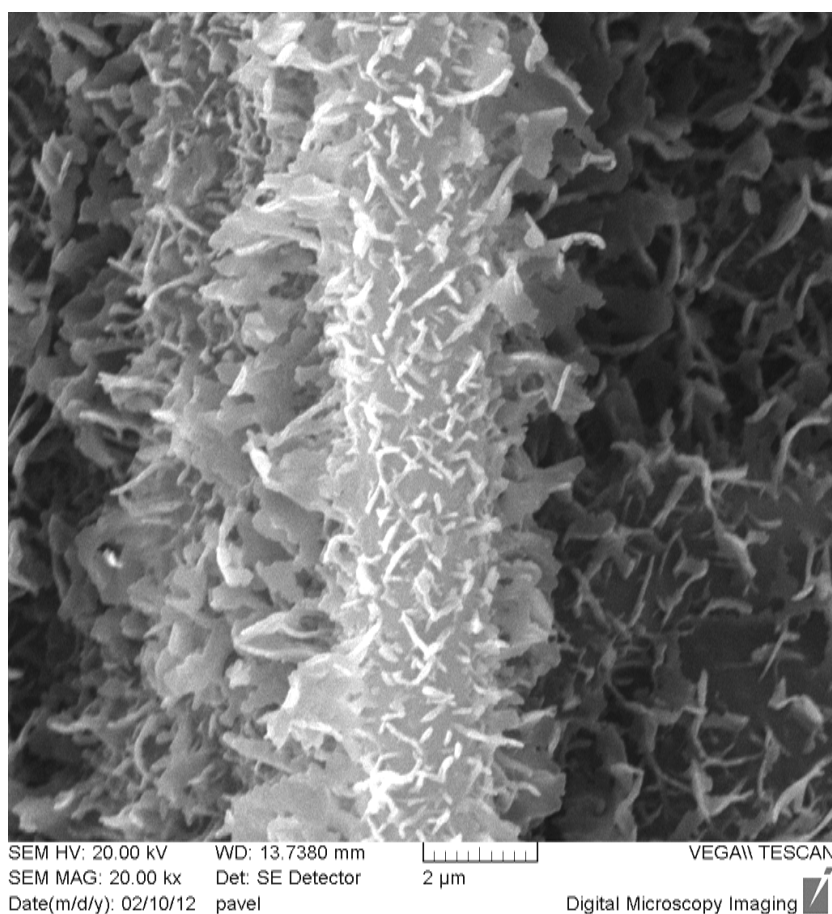
Srha říznáčka (Dactylis glomerata)



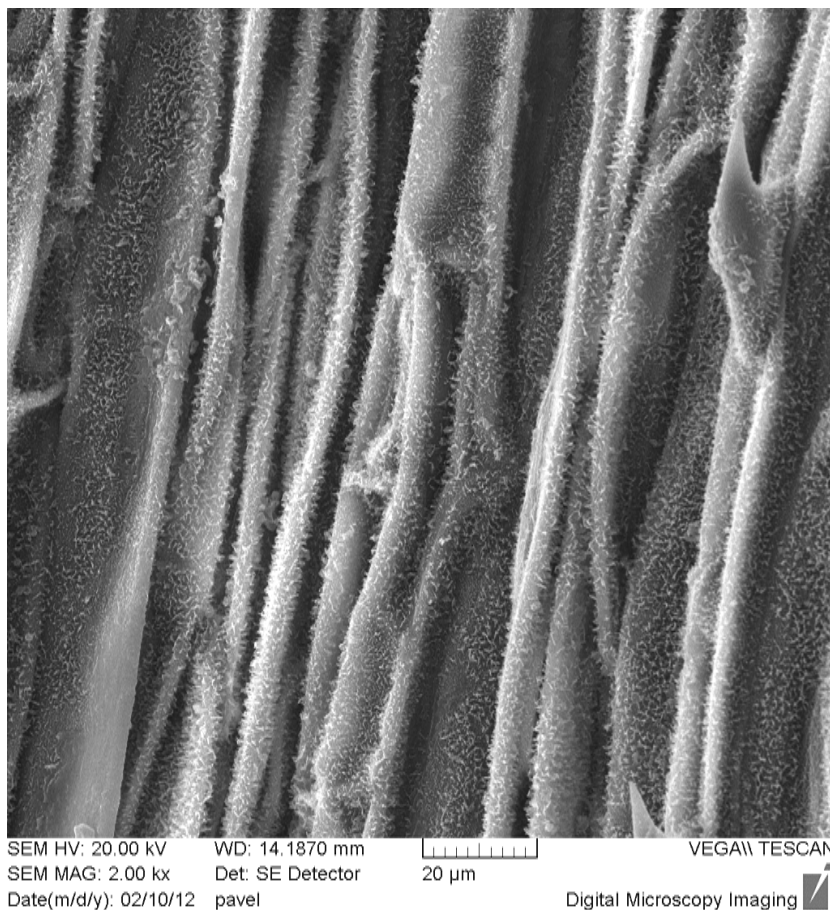
Obr. P8a:
Srha říznáčka,
horní strana
listu.



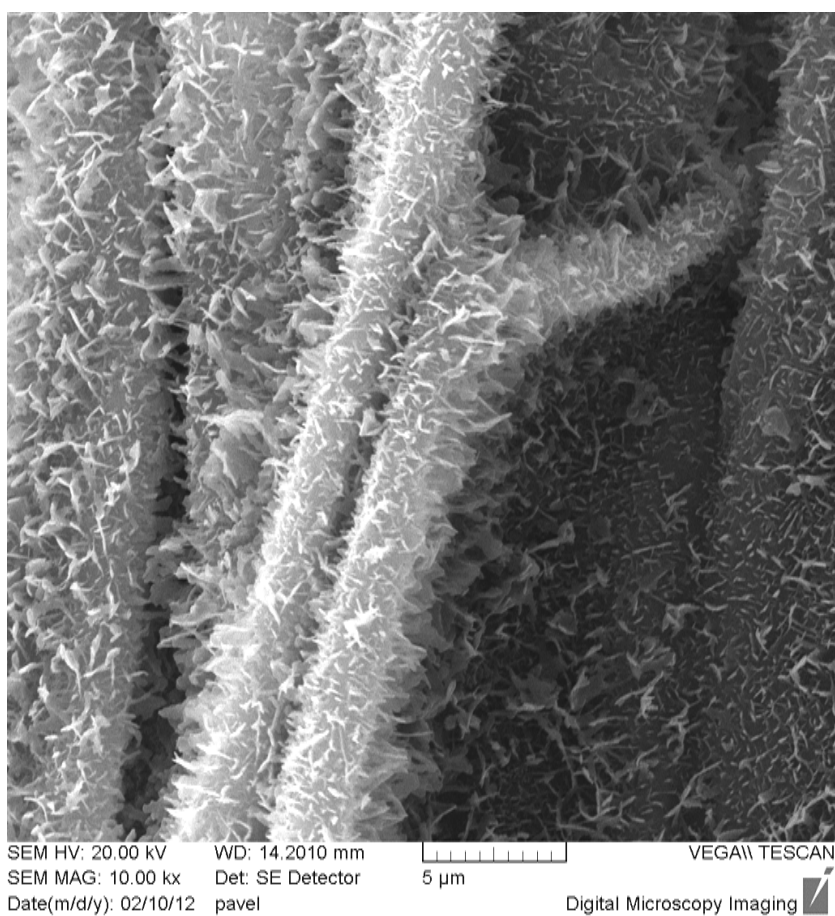
*Obr. P8b:
 Srha říznačka,
 horní strana
 listu.*



*Obr. P8c: Srha
 říznačka, horní
 strana listu.*

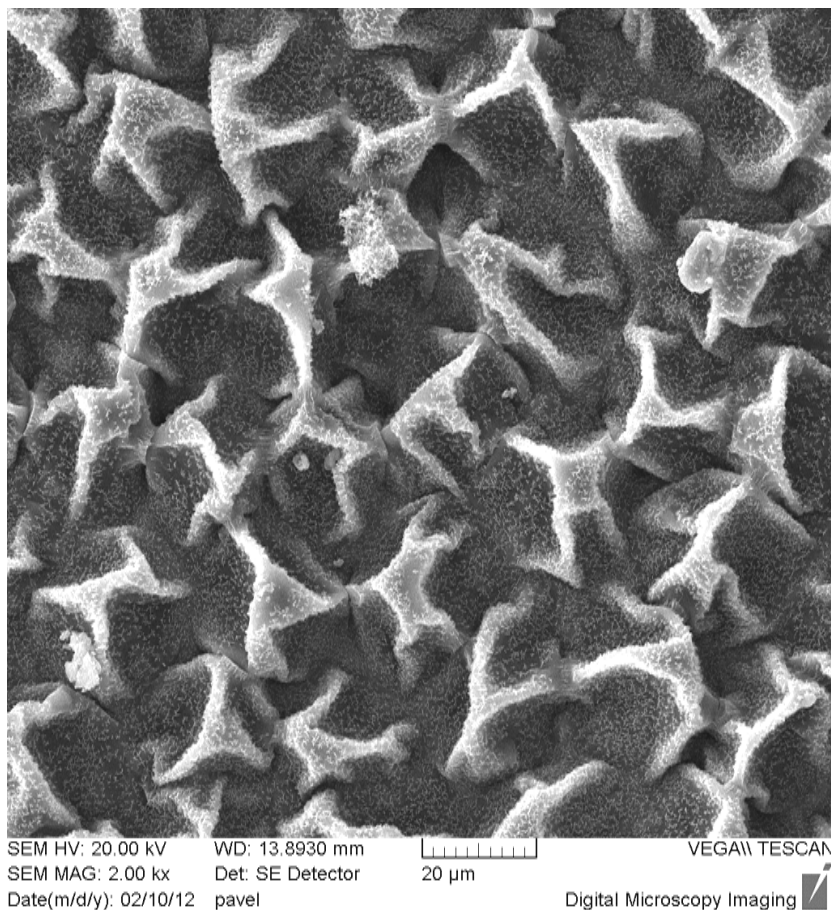


*Obr. P8d: Srha
říznačka, spodní
strana listu.*

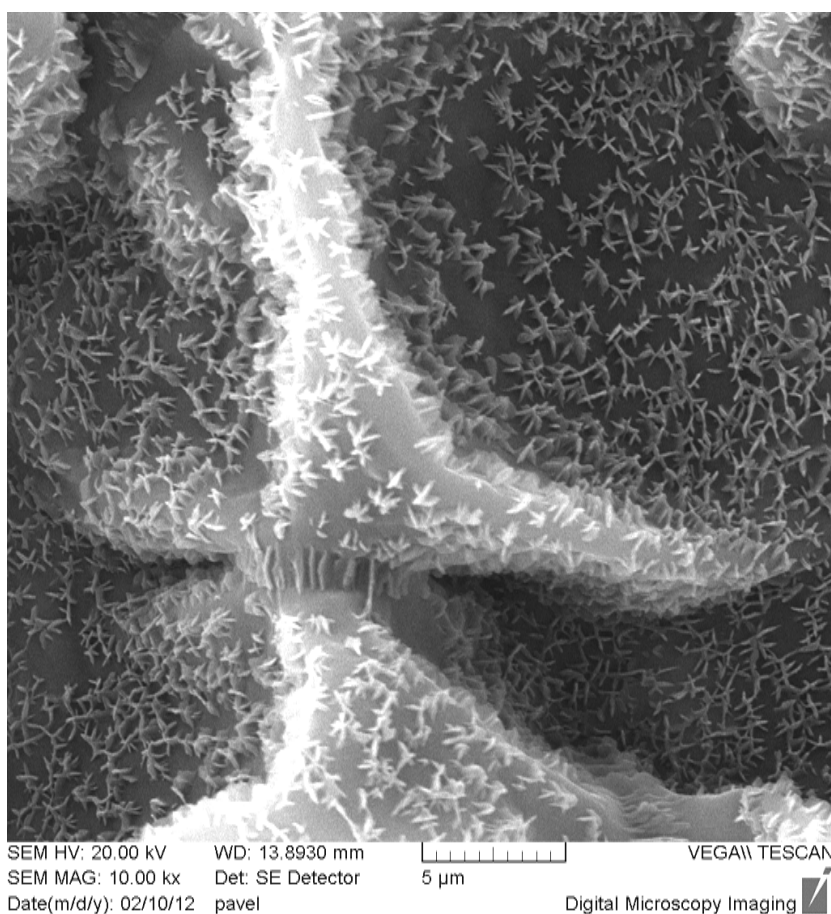


*Obr. P8e: Srha
říznačka, spodní
strana listu.*

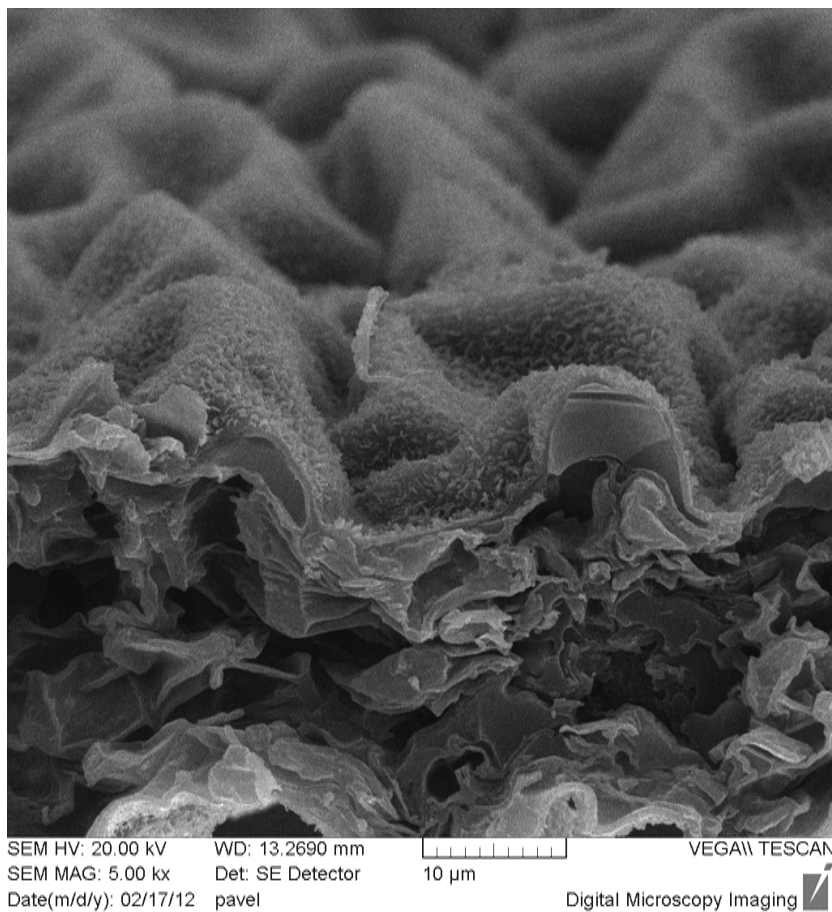
Třezalka tečkovaná (Hypericum perforatum)



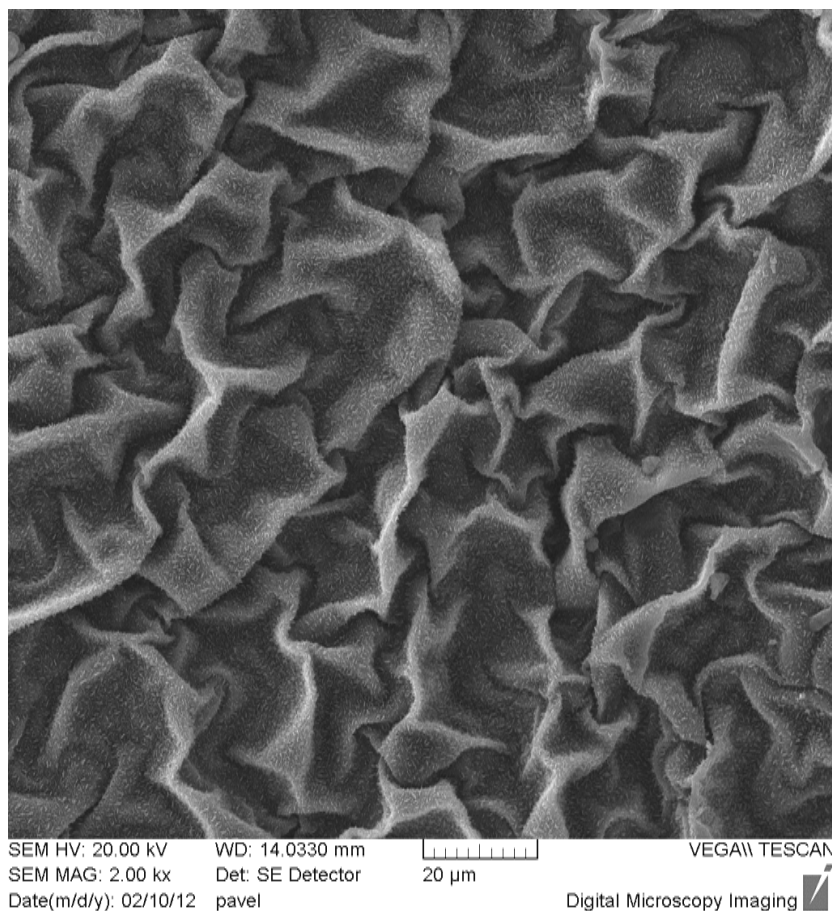
*Obr. P9a:
Třezalka
tečkovaná, horní
strana listu.*



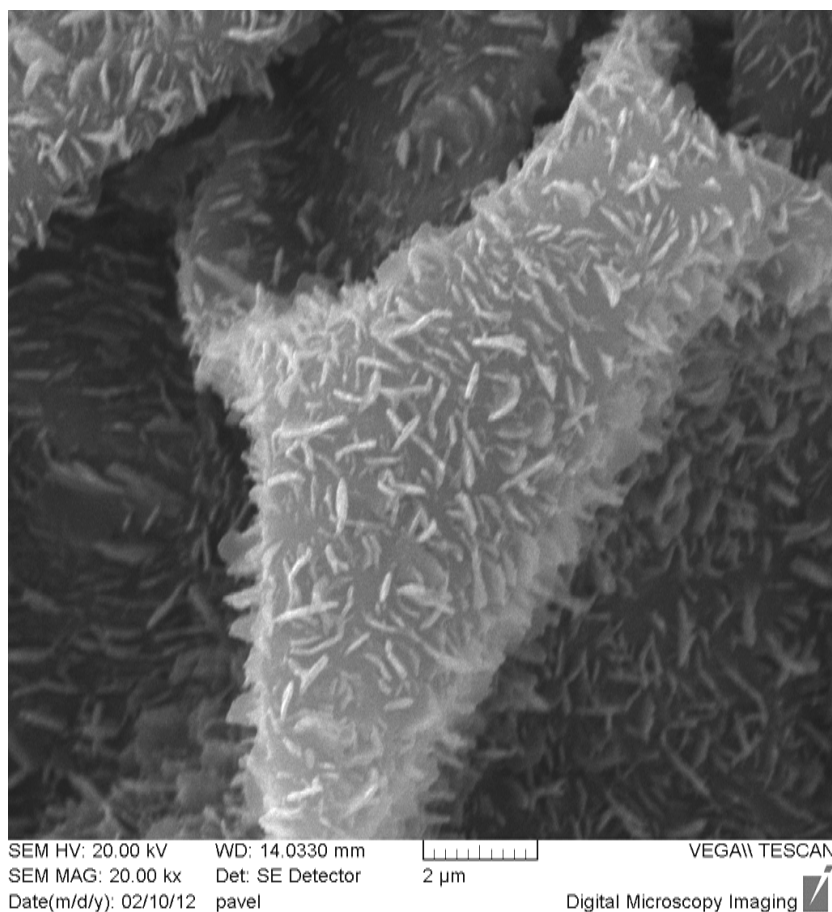
*Obr. P9b:
Třezalka
tečkovaná, horní
strana listu.*



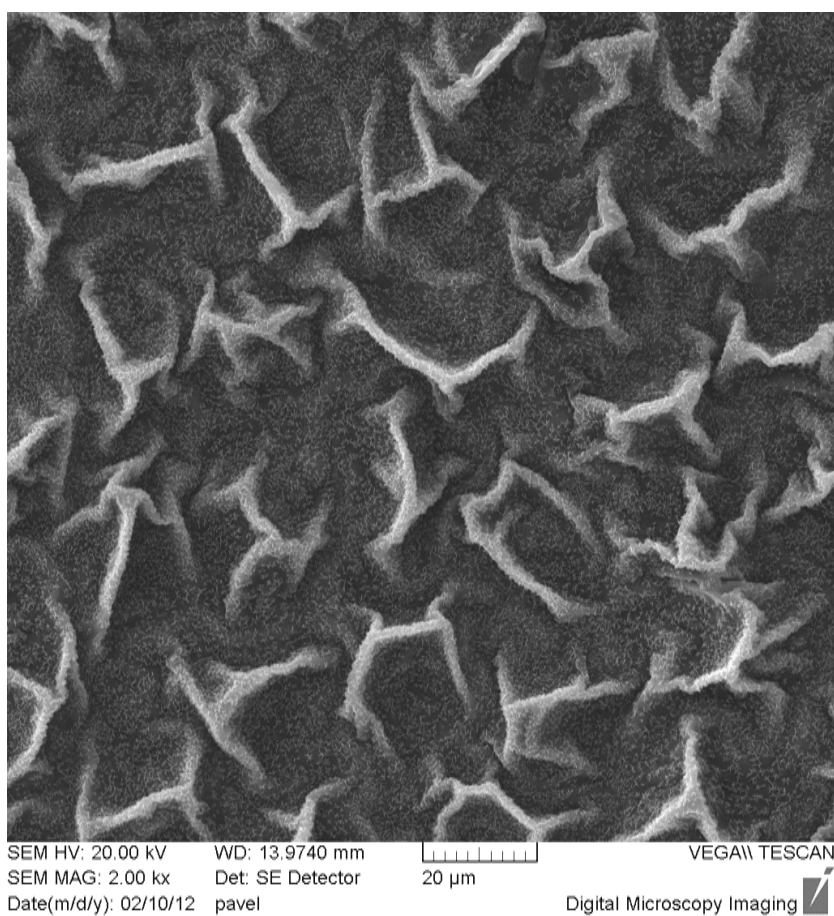
Obr. P9c:
Třezalka
tečková, horní
strana listu.



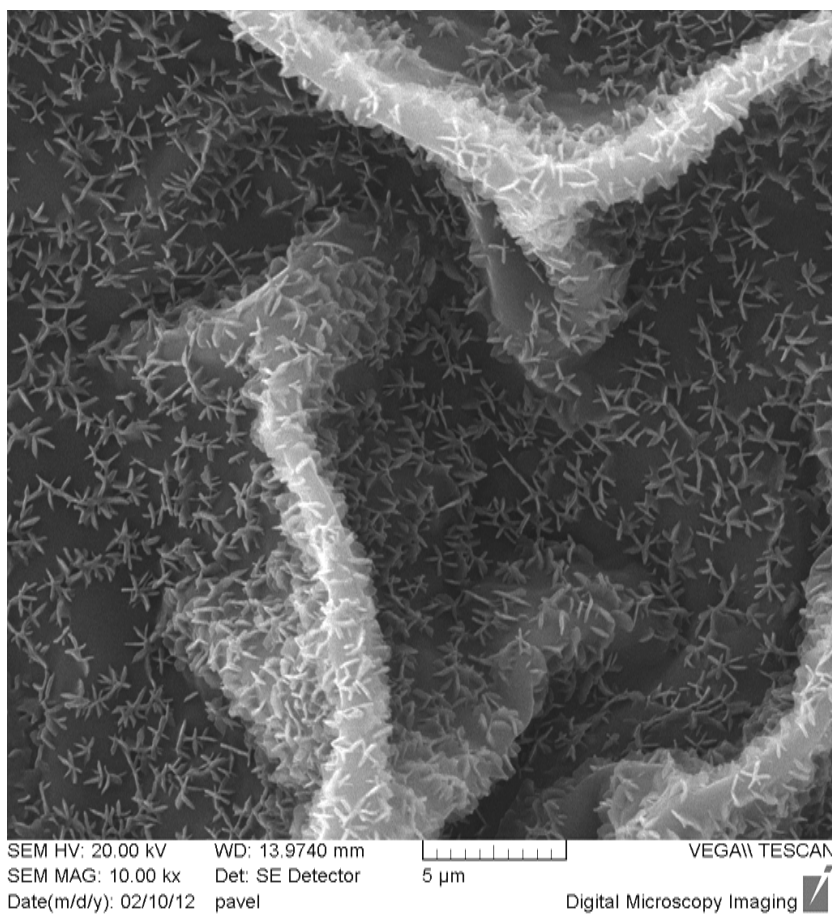
Obr. P9a:
Vánoční
hvězda, horní
strana listu.



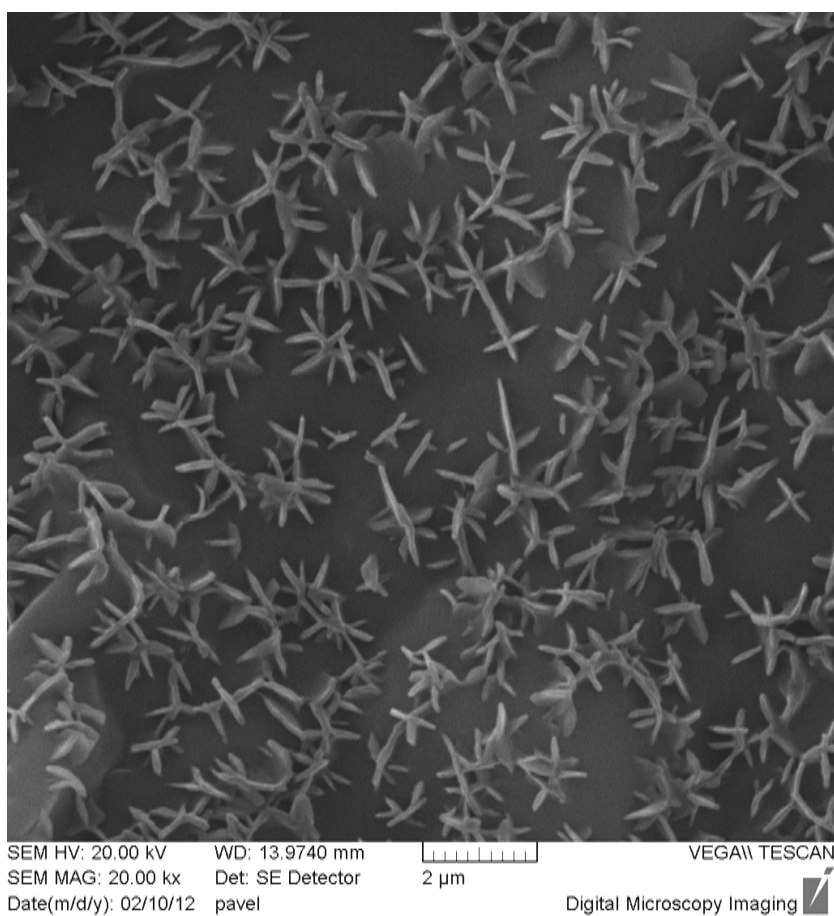
*Obr. P9b:
 Vánoční
 hvězda, horní
 strana listu.*



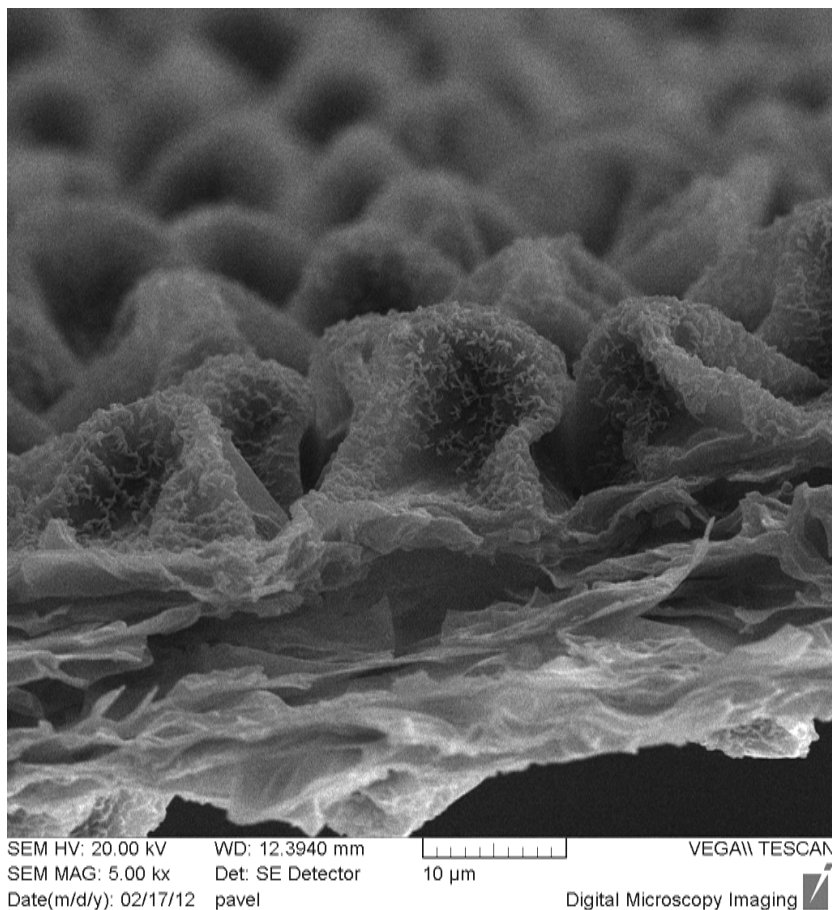
*Obr. P9c:
 Vánoční
 hvězda, horní
 strana listu.*



*Obr. P9d:
Vánoční
hvězda, spodní
strana listu.*

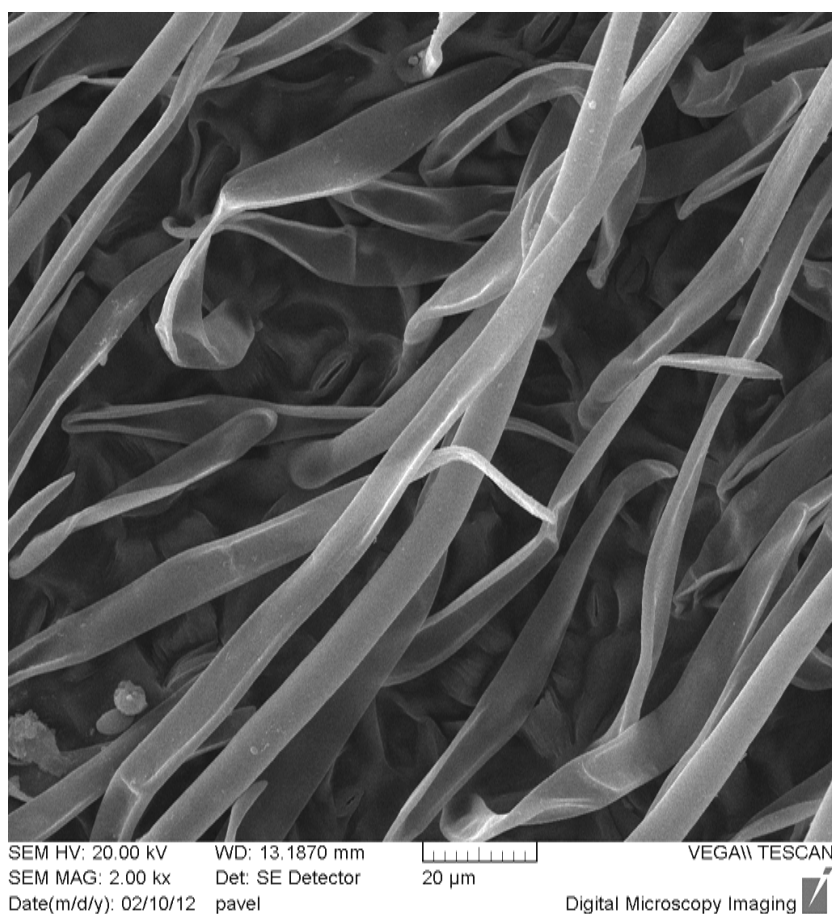


*Obr. P9e:
Vánoční
hvězda, spodní
strana listu.*



Obr. P9f:
 Vánoční
 hvězda, spodní
 strana listu.

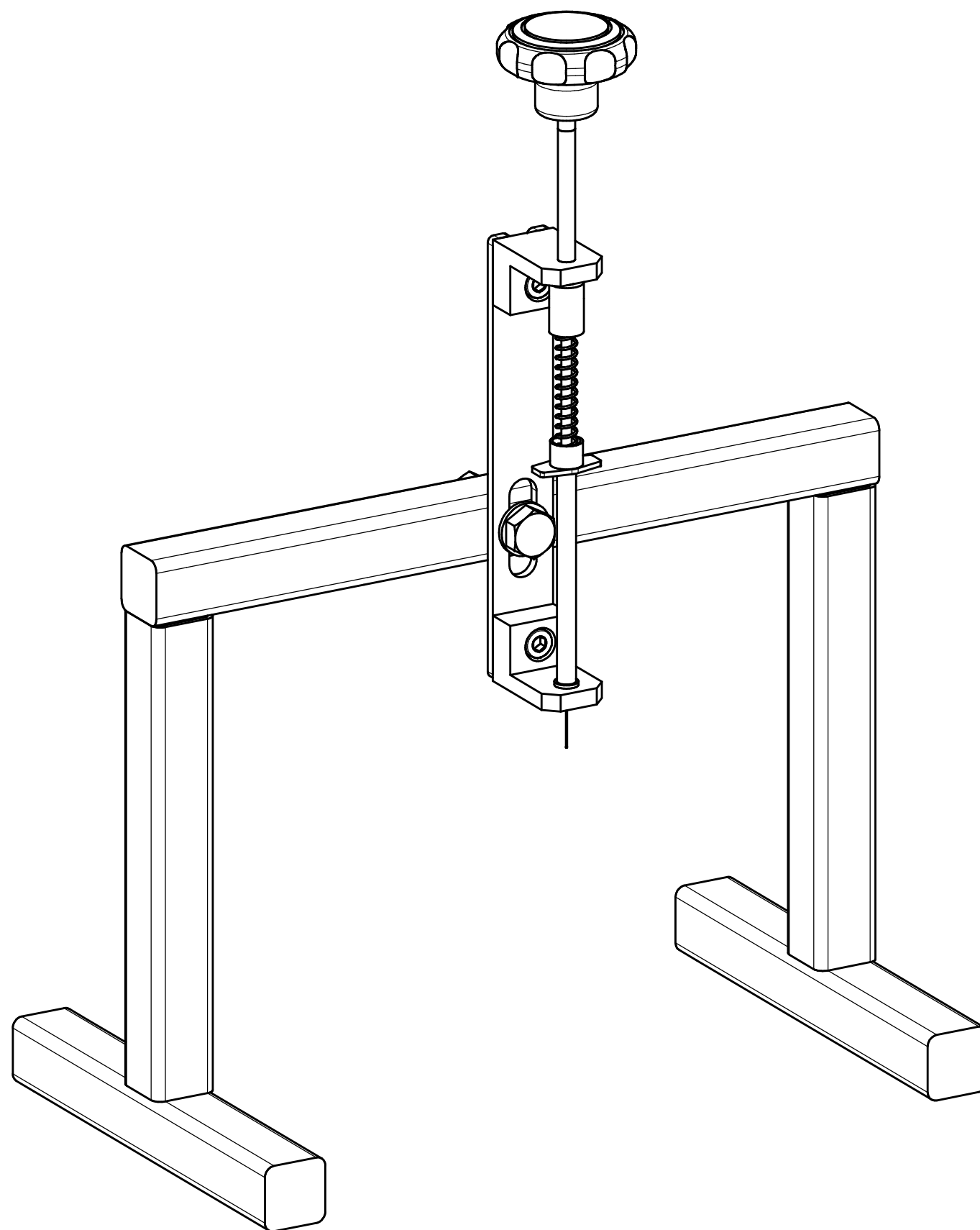
Vrba bílá (Salix alba)



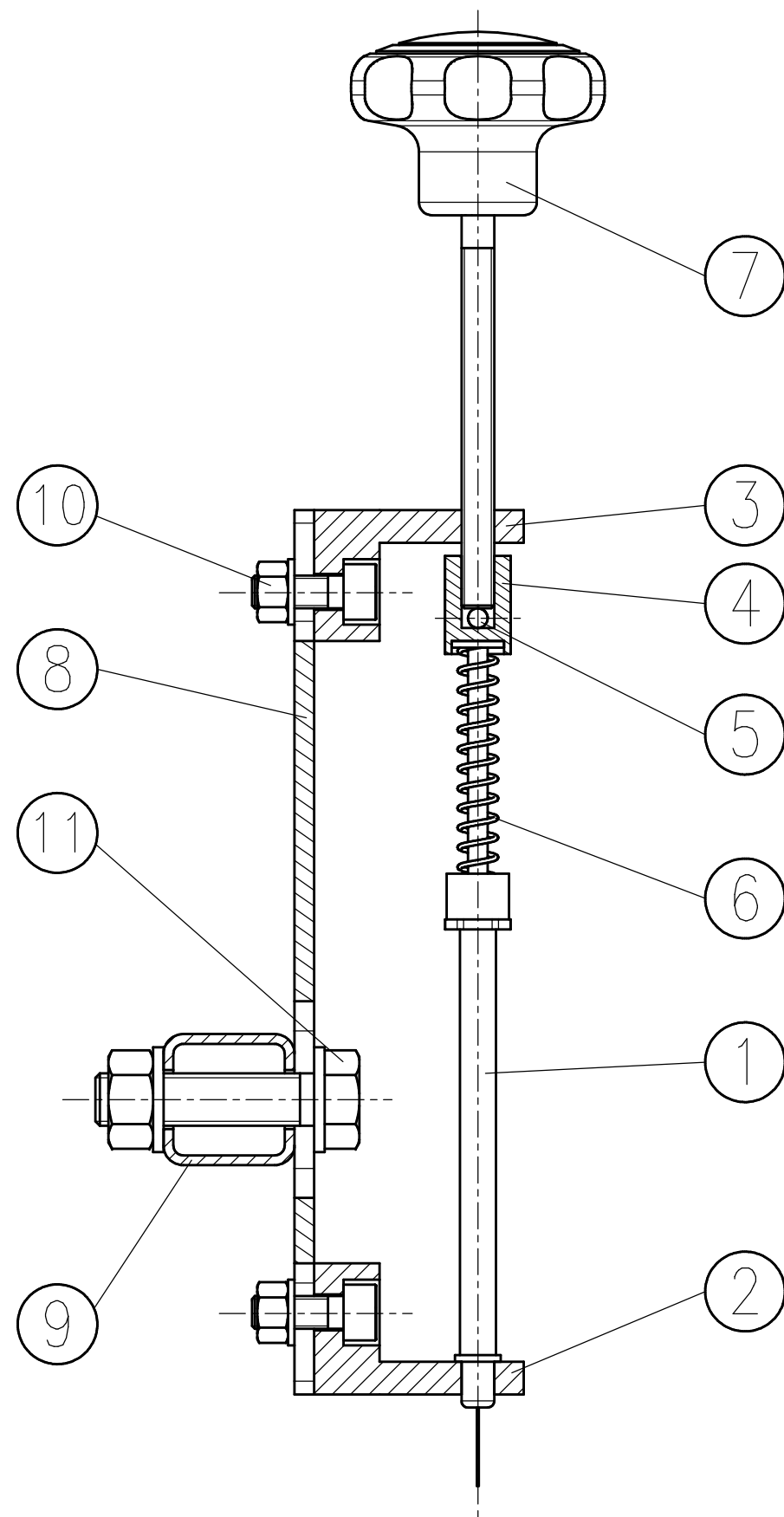
Obr. P10a: Vrba
 bílá, spodní
 strana listu.

Příloha č. 2

**Výkresová dokumentace ke stojanu na uchycení
jehly k měření kontaktního úhlu**



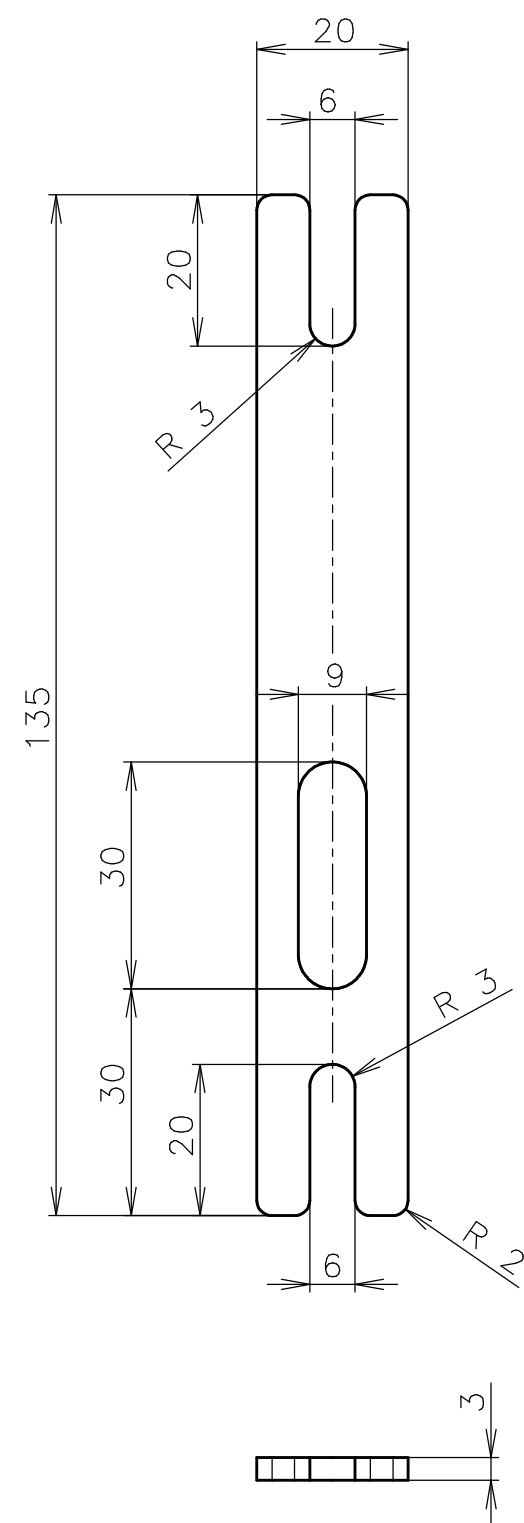
NÁZEV VÝKRESU	ČÍSLO VÝKRESU	KRESLIL
UCHYCENÍ JEHLY	RON DP 00	RON J.



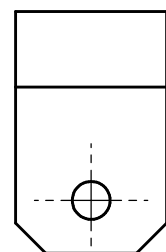
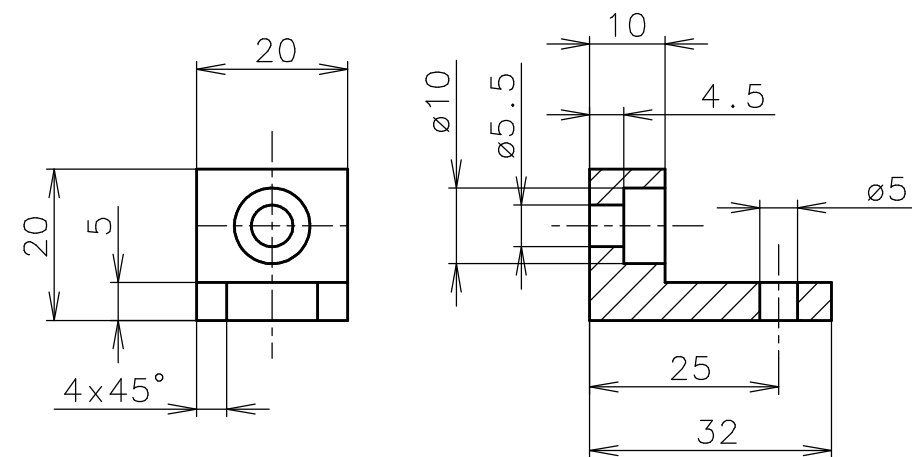
Č. P.	NÁZEV POLOŽKY	KS.
	NORMA / VÝKRES	
1	INZULÍNOVÁ TŘÍKAČKA U-100 INSULIN	1
2	UPEVNĚNÍ 1	1
	RON DP 02	
3	UPEVNĚNÍ 2	1
	RON DP 02	
4	VÁLEČEK	1
	RON DP 02	
5	LOŽISKOVÁ KULIČKA $\varnothing 3$	1
6	PRUŽINKA Z PROPISOVACÍ TUŽKY	2
7	RUKOJEŘ SE ZÁVITEM M5-60	1
	SR 1580 (firma KILLICH)	
8	UPEVNĚNÍ DESTIČKA	1
	RON DP 02	
9	STOJAN	1
	RON DP 03	
10	IMBUS M5-14, PODLOŽKA M5, MATICE M5	2
	ČSN 02 1143, ČSN 02 1702, ČSN 02 1402	
11	ŠROUB M8-35, 2x PODLOŽKA M8, MATICE M8	1
	ČSN 02 1301, ČSN 02 1702, ČSN 02 1402	

NÁZEV VÝKRESU	ČÍSLO VÝKRESU	KRESLIL
UCHYCENÍ JEHLY	RON DP 01	RON J.

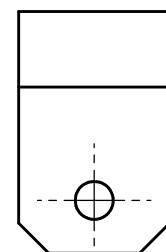
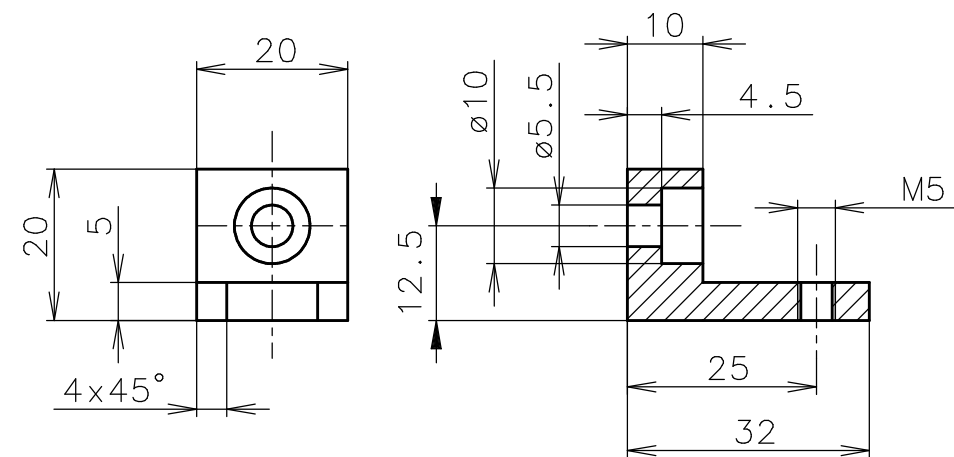
UPEVNĚVACÍ
DESTIČKA



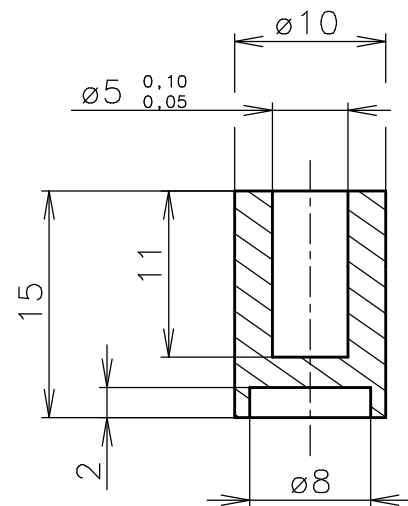
UPEVNĚNÍ 1



UPEVNĚNÍ 2

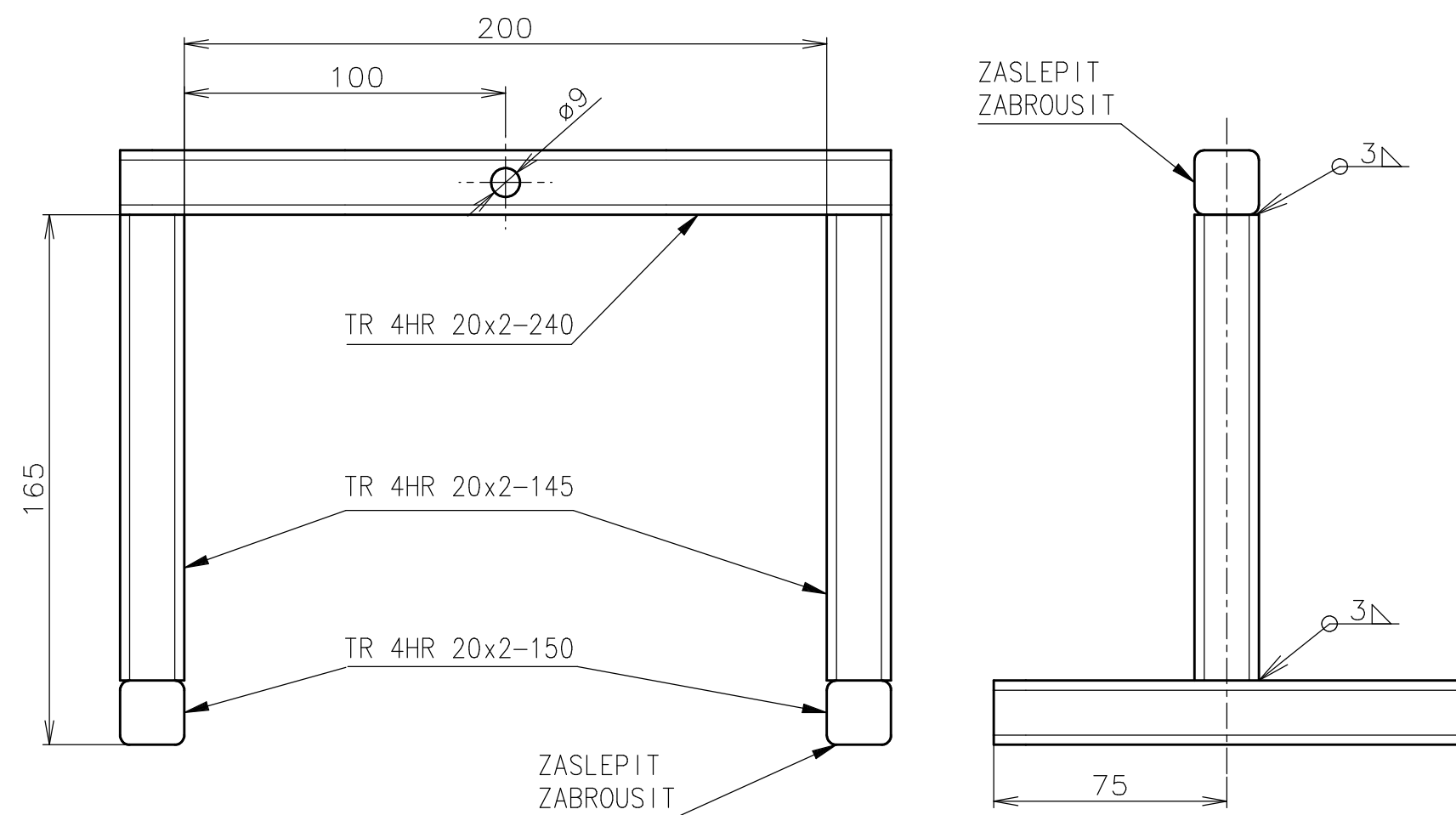


VÁLEČEK



Všechny součásti jsou z konstrukční oceli 11 500

NÁZEV VÝKRESU	ČÍSLO VÝKRESU	KRESLIL
VÝKRESY SOUČÁSTÍ	RON DP 02	RON J.



NÁZEV VÝKRESU	ČÍSLO VÝKRESU	KRESLIL
VÝKRES STOJANU	RON DP 03	RON J.